PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-343137

(43)Date of publication of application: 29.11.2002

(51)Int.Cl.

H01B **B32B** 7/02 C08J GO2B GO2B GO2B CO9D CO9D101/08 CO9D129/04 CO9D133/00 CO9D189/00 CO9D201/00 CO8L 1:12

(21)Application number: 2001-147731

(71)Applicant: KONICA CORP

(22) Date of filing: 17.05.2001 (72)Inventor: KOBAYASHI TORU

MURAKAMI TAKASHI

(54) RESIN FILM AND POLARIZING PLATE USING THIS RESIN FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin film and a polarizing plate using it, in which there is no unusual display of liquid crystal, since there are little amount of adhesion of dust, degree of curl, bubble, foreign substance failure, or the like, with less electrical charge, after carrying out exfoliation removal of the protection film, and has good adhesion to the polarizing plate. SOLUTION: It has an anti-reflection layer on one side surface, and has the electricity conductive layer, which contains a conductive material, on the other surface, and surface specific resistance of this electricity conductive layer is $1011 \, \Omega/(\text{square}) \, (25^{\circ} \, \text{C}, 55\% \, \text{RH})$ or less.

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-343137 (P2002-343137A)

(43)公開日 平成14年11月29日(2002.11.29)

(51)Int.Cl.' 觀別記号	F I デーマコート*(参考)
H01B 5/14	H01B 5/14 Z 2H049
B 3 2 B 7/02 1 0 3	B32B 7/02 103 2K009
C 0 8 J 7/04	C08J 7/04 Z 4F006
CEP	CEPD 4F100
G 0 2 B 1/10	G 0 2 B 5/30 4 J 0 3 8
*************************************	未請求 請求項の数17 OL (全 43 頁) 最終頁に続く
(21)出顧番号 特顧2001-147731(P2001-147731)	(71)出願人 000001270
表现作为 (1) 一切和伊斯马斯市特别 (1) 1. (2) 1. (2) 1. (2) 1. (2) 1. (2) 1. (3) 1. (4) 1. (4) 1. (4) 1. (4) 1. (4) 1. (4) 1.	コニカ株式会社
(22)出顧日 平成13年5月17日(2001.5.17)	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
2. 新主义遗憾的影响的 机自由流列 (17.5%)	(72)発明者 小林 徹
	東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
	社内
· 网络克· 安· 有限 · 网络艾米 / 《西西南美沙海马》	(72)発明者 村上 隆
	東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
	社内
	The second secon

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂フィルム及び、前記樹脂フィルムを用いた偏光板

(57)【要約】

ゴミの付着量、カール度、泡、異物故障等が 少なく、プロテクトフィルムを剥離除去した後の帯電量 が少ないので液晶の異常表示が皆無であり、且つ、偏光 子との密着性が良好な樹脂フィルム及びそれを用いた偏 光板を提供する。

【解決手段】 一方の面上に反射防止層を有し、もう一 方の面上に導電性材料を含有する導電性層を有し、且 つ、該導電性層の表面比抵抗が1011Ω/□(25℃、 55%RH)以下であることを特徴とする樹脂フィル A. Handy and a Truck of a captally

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の面上に反射防止層を有し、もう一方の面上に導電性材料を含有する導電性層を有し、且つ、該導電性層の表面比抵抗値が10¹¹Ω/□(25 ℃、55%RH)以下であることを特徴とする樹脂フィルム。

【請求項2】 導電性材料がイオン性高分子化合物を主成分として含有することを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。

【請求項3】 イオン性高分子化合物が分子架橋を有する4級アンモニウムカチオンポリマーであることを特徴とする請求項2 に記載の樹脂フィルム。

【請求項4】 4級アンモニウムカチオンポリマーが塩素イオンを含まないことを特徴とする請求項3に記載の樹脂フィルム。

【請求項5】 導電性材料が、該導電性材料を構成する元素組成として、Sn、Ti、In、A1、Zn、Si、Mg、Ba、Mo、W及びVからなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分として含有し、且つ、前記導電性材料の体積抵抗率が10′Ω・cm(25℃、55%RH)以下であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。 **

*【請求項6】 導電性層がセルロースエステル系樹脂またはアクリル系樹脂を含有することを特徴とする請求項 1~5のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

2

【請求項7】 導電性層がセルロースエステル系樹脂を含有する層を有するととを特徴とする請求項 $1\sim6$ のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【請求項8】 平均粒径0.01μm以上10μm以下の微粒子を含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

① 【請求項9】 カール度(23℃、55%RH)を-1○以上10以下に調整することを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【請求項10】 導電性層が、親水性高分子化合物 (a)を含有する層(1)または、ゼラチンもしくはゼラチン誘導体の少なくとも1種とセルロースエステルとを含有する層(2)を有することを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【請求項11】 導電性層が、下記一般式〔1〕または〔2〕で表される-COOM基を有する高分子化合物を含有することを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

一般式〔1〕

[化1]

[式中、Aはビニル単量体が重合して生成する繰り返し 単位、Bは水素原子、-CO-OMまたは-CO-Rを 表し、Mは水素原子またはカチオンを表し、z=0のと き、Bは水素原子である。Rは-O-R'または-N (R') (R") を表し、ことでR' はアルキル基、ア ラルキル基、アリール基、複素環残基またはR″と共同 して複素環を形成するに必要な非金属原子を表し、R" は水素原子、低級アルキル基またはR'と共同して複素 環を形成するに必要な非金属原子を表し、R1及びR1は 各々、水素原子または低級アルキル基を表し、Xは-C O-O-または-O-CO-を表し、R,はハロゲン置 換アルキル基またはハロゲン置換アルキルオキシアルキ ル基を表し、m、p、q、r、x、y及びzは各々、各 単量体のモル%を示す値であって、m及びxは各々、0 ~60、p、q、r、x、y及びzは各々、0~100 であり、m+p+q+r=100、x+y+z=100である。〕

【請求項12】 親水性髙分子化合物(a)がポリビニ 50

ルアルコール誘導体、親水性セルロース誘導体または天 然高分子であることを特徴とする請求項10または11 に記載の樹脂フィルム。

【請求項13】 樹脂フィルムがセルロースエステルを含むことを特徴とする請求項 $1\sim12$ のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【請求項14】 請求項1~13のいずれか1項に記載の樹脂フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項15】 請求項1~13のいずれか1項に記載の樹脂フィルムを鹼化処理後、偏光子と貼合して作製されたことを特徴とする偏光板。

【請求項16】 樹脂フィルムの導電性層を設けた側と偏光子とを貼合して作製されたことを特徴とする請求項14または15に記載の偏光板。

【請求項17】 偏光子がポリビニルアルコール系樹脂を有することを特徴とする請求項16に記載の偏光板。 【発明の詳細な説明】

[0001]

Ĩ,

【発明の属する技術分野】本発明は樹脂フィルム及び前 記樹脂フィルムを用いた偏光板に関する。

[0002]

【従来の技術】染色一軸延伸されたボリビニルアルコール膜 (PVA膜)の偏光子に、セルローストリアセテートフィルムを保護フィルムとして貼り合わせた偏光板は、広く液晶表示素子として、パソコンや液晶テレビ、電卓や電化製品、時計等の表示部、自動車のナビゲーター等の高精細表示体に広く利用されている。

【0003】最も広く保護フィルムとして使用されてい 10るセルローストリアセテートフィルムの場合、予めアルカリ液で表面のケン化処理を行い、しかる後にボリビニルアルコール系接着剤等で積層し偏光フィルムとしている。しかし、上記アルカリ処理は高濃度アルカリ液を使用するため、作業安全上また環境保全の上で好ましくなく、更にアルカリ処理によって、可塑剤のブリードアウトや、ヘイズが高くなるなど品質を落とすおそれがある。また、アルカリ処理の前に帯電防止加工や、ハードコート加工更には反射防止加工などの機能性付与の加工を行うと、アルカリ処理によってその効果が減殺される 20ため、保護フィルムの機能性付与はアルカリ処理後に限定される等の問題がある。

【0004】一方、特開平6-94915号、同6-118232号、同7-333436号にはアルカリ処理を施さなくて良い偏光板用保護フィルムの作製について記載されている。即ち、偏光子と接着される面にある種の親水性高分子化合物を含有する層を設ける方法である。しかし、これは表面比抵抗値が高く、偏光板製造工程において、偏光板用保護フィルムが静電気を帯びやすくゴミやフィルムの切り粉等が保護フィルム表面に付着しやすく、偏光子と貼合せた時、異物欠陥として視認性を損なうことがあった。

【0005】また、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて偏光子と貼合する際、双方の界面において、微細な泡が発生したりして貼合面に微細な異物状故障となって現れることが分かった。これらの欠陥は、視認性を大いに損なうとともに偏光板製造工程において、著しく収率をおとすことが判った。これらを改善することが大きな課題であり、その課題の解決が要望されていた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ゴミの付着量、カール度、泡、異物故障等が少なく、液晶の異常表示が皆無であり、且つ、偏光子との密着性が良好な樹脂フィルム、その製造方法、及びそれを用いた偏光板を提供することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記 の項目1~17により達成された。

【 0 0 0 8 】 1. 一方の面上に反射防止層を有し、もう 一方の面上に導電性材料を含有する導電性層を有し、且 50 つ、該導電性層の表面比抵抗値が10¹¹Ω/□ (25 °C、55%RH)以下であることを特徴とする樹脂フィルム

【0009】2. 導電性材料がイオン性高分子化合物を 主成分として含有するととを特徴とする前記1に記載の 樹脂フィルム。

【0010】3. イオン性高分子化合物が分子架橋を有する4級アンモニウムカチオンポリマーであることを特徴とする前記2 に記載の樹脂フィルム。

【0011】4.4級アンモニウムカチオンポリマーが 塩素イオンを含まないことを特徴とする前記3に記載の 樹脂フィルム。

【0012】5. 導電性材料が、該導電性材料を構成する元素組成として、Sn、Ti、In、A1、Zn、Si、Mg、Ba、Mo、W及びVからなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分として含有し、且つ、前記導電性材料の体積抵抗率が $10^7\Omega \cdot cm$ (25%、55%RH)以下であることを特徴とする前記1に記載の樹脂フィルム。

【0013】6. 導電性層がセルロースエステル系樹脂 またはアクリル系樹脂を含有することを特徴とする前記 1~5のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【0014】7. 導電性層がセルロースエステル系樹脂を含有する層を有することを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【0015】8. 平均粒径 0.01μ m以上 10μ m以下の微粒子を含有することを特徴とする前記 $1\sim7$ のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【0016】9. カール度(23℃、55%RH)を-10以上10以下に調整することを特徴とする前記1~ 8のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【0017】10. 導電性層が、親水性高分子化合物

(a)を含有する層(1)または、ゼラチンもしくはゼラチン誘導体の少なくとも1種とセルロースエステルとを含有する層(2)を有することを特徴とする前記1~9のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【0018】11. 導電性層が、前記一般式〔1〕または〔2〕で表される-COOM基を有する高分子化合物を含有することを特徴とする前記1~9のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【0019】12. 親水性高分子化合物(a)がポリビニルアルコール誘導体、親水性セルロース誘導体または天然高分子であることを特徴とする前記10または11に記載の樹脂フィルム。

【0020】13. 樹脂フィルムがセルロースエステルを含むことを特徴とする前記1~12のいずれか1項に記載の樹脂フィルム。

【0021】14. 前記1~13のいずれか1項に記載の樹脂フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

【0022】15. 前記1~13のいずれか1項に記載

4

の樹脂フィルムを鹸化処理後、偏光子と貼合して作製さ れたことを特徴とする偏光板。

【0023】16. 樹脂フィルムの導電性層を設けた側 と偏光子とを貼合して作製されたことを特徴とする前記 14または15に記載の偏光板。

【0024】17. 偏光子がポリビニルアルコール系樹 脂を有することを特徴とする前記16に記載の偏光板。 [0025]以下、本発明を詳細に説明する。従来公知 の偏光板作製に用いられる樹脂フィルム上には、種々の 反射防止層が塗設されているが、前記の反射防止層(A 10 R層ともいう)はトータル膜厚が1μm以下と極めて薄 膜であり、塗布タイプの反射防止層は、塗布工程におい て、多数の搬送ロールと密着剥離を繰り返すうちに樹脂 フィルムに静電気が蓄積されて(帯電し)、面上にゴミ 等異物が付着し、異物部分の塗布膜がピンホールとなっ たり、欠落したりして品質を損なってしまう。また、帯 電により、面上で塗布液が乱れを起とし、塗布ムラ故障 となって現れることから、生産収率を損ないやすく、ま た、使用用途からデイスプレイの最表面に適用されるた め、これらの故障は目立ちやすく、視認性を損ないやす 20 いなどの問題点があった。

【0026】そとで、ゴミの付着、異物故障が少なく、 偏光子との密着性が向上し、且つ、剥離耐電量が少ない ので液晶の異常表示も少ない偏光板を本発明者等は種々 検討した結果、一方の面上に反射防止層を有し、もう一 方の面上に導電性材料を含有する導電性層を有し、且 つ、該導電性層の表面比抵抗値または前記導電性層を有 する側の樹脂フィルムの最表面層の表面比抵抗値が10 ¹¹Ω/□ (25℃、55%RH) 以下である樹脂フィル ムを開発し、前記樹脂フィルムを用いた偏光板を用いる と上記記載の種々の問題点が解決できるとと、更に、一 方の面に導電性層を設け、もう一方の面に反射防止層を 設ける為、連続塗布による生産性の向上という利点があ るととが判った。

【0027】本発明に係る樹脂フィルムについて説明す る。本発明に係る樹脂フィルムとしては、例えば、セル ロースエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、 ポリエステルフィルム及びポリアクリレートフィルム等 が好ましく用いられる。

【0028】更に、液晶画面の明るさを向上させる等の 観点から、樹脂フィルムの光線透過率が85%以上であ るととが好ましい。

【0029】本発明において、光線透過率の測定は、島 津製作所(株)製MPS-2000を用い、波長500 nmで測定した。

[0030]また、成型時に十分な機械的強度を持たせ る観点から、本発明に係る樹脂フィルムの製膜に用いら れる樹脂の数平均分子量は、70000~30000 の範囲が好ましく、更に好ましくは、80000~20 0000である。

б

[0031] 本発明に係る導電性層について説明する。 本発明に記載の効果を得る観点から、本発明に係る導電 性層の表面比抵抗は10゚゚Ω/□(25℃、55%R H) 以下に調整されることが好ましく、更に好ましく は、10¹⁰Ω/□ (25℃、55%RH) 以下であり、 特に好ましくは、10°Ω/□ (25°C、55%RH) 以下である。

【0032】ここで、表面比抵抗値の測定の詳細は実施 例に記載するが、試料を25℃、55%RHの条件にて 24時間調湿し、川口電機株式会社製テラオームメータ ーモデルVE-30を用いて測定した。

[0033]また、本発明に係る導電性層上に更にその 他の層が設けられた場合、または、導電性層上にカール 防止等の処理が行われた場合には、表面比抵抗値の測定 は、導電性層が設けられている側の最表面層における表 而比抵抗値を実質的に導電性層の表面比抵抗値として定 義する。

【0034】本発明に係る導電性層の表面比抵抗値を上 記記載の範囲に調整するためには、下記に示すような導 電性材料が好ましく用いられる。

【0035】ととで、本発明に係る導電性材料について 説明する。本発明に係る導電性材料としては、イオン性 高分子化合物、金属酸化物等が好ましく用いられる。 [0036] イオン性高分子化合物としては、特公昭4 9-23828号、同49-23827号、同47-2

8937号にみられるようなアニオン性高分子化合物: 特公昭55-734号、特開昭50-54672号、特 公昭59-14735号、同57-18175号、同5 7-18176号、同57-56059号などにみられ るような、主鎖中に解離基をもつアイオネン型ボリマ 一;特公昭53-13223号、同57-15376 号、特公昭53-45231号、同55-145783 号、同55-65950号、同55-67746号、同 57-11342号、同57-19735号、特公昭5 8-56858号、特開昭61-27853、同62-9346にみられるような、側鎖中にカチオン性解離基

[0037]特に好ましいイオン性高分子化合物として は、次記一般式〔3〕および〔3 a〕、〔3 b〕の構造 のユニットを有するポリマーが挙げられる。

شابك كالاشارين برايد والسيسا السشودريانية والبيسموني بإلانا فالمستها يرايا

をもつカチオン性ペンダント型ポリマー;等を挙げると

[0038]

とができる。

[化2]

R₁: 水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ハロ ゲン原子、 — CH₂COO M⁺

Y: --coo⁻M⁺ , 水素原子

L: -conH-, -coo-, -co-, -o-

J: C₁~₁₂のアルキレン基、アリーレン基

$$Q : -o^{-}M^{+}, -so_{3}^{-}M^{+}, -o^{-}P^{-}(-o^{-}M^{+})_{2}, -coo^{-}M^{+}$$

$$-\stackrel{R_{2}}{\longrightarrow} \stackrel{R_{2}}{\nearrow} x^{-}, -\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} -coo^{-}, -\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{CH_{3}}{\nearrow} x^{-}$$

$$-\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{R_{2}}{\nearrow} x^{-}, -\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{CH_{3}}{\nearrow} x^{-}$$

$$-\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{R_{2}}{\longrightarrow} x^{-}, -\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{CH_{3}}{\longrightarrow} x^{-}$$

$$-\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{R_{2}}{\longrightarrow} x^{-}, -\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{CH_{3}}{\longrightarrow} x^{-}$$

$$-\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{R_{2}}{\longrightarrow} x^{-}, -\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{R_{2}}{\longrightarrow} x^{-}$$

$$-\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{R_{2}}{\longrightarrow} x^{-}, -\stackrel{N^{+}}{\longrightarrow} \stackrel{R_{2}}{\longrightarrow} x^{-}$$

M:水素原子、カチオン(例えばアルカリ金属、 特にNa,Ca)

R₂,R′₂,R″₂: 炭素数1~4のアルキル基

p,q:0,1

X⁻:アニオン(ハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、 カルボン酸アニオンなど)

[0039]

注: "这个事情的是一个有

一般式 [3b]

【0040】式中R,、R,、R,、R。は炭素数1~4の置換あるいは未置換のアルキル基を表わし、R,とR,及び/またはR,とR。が結合してピペラジンなどの含窒素複素環を形成してもよい。A、B及びDはそれぞれ炭素数2~10の置換あるいは未置換のアルキレン基、アリ

ーレン基、アルケニレン基、アリーレンアルキレン基、 ーR₇COR₅ー、-R₉COOR₁₀OCOR₁₁ー、-R $_{12}$ OCR₁₃COOR₁₄ー、-R₁₅ー(OR₁₆)₈ー、-R₁₇CONHR₁₈NHCOR₁₉ー、-R₂₀OCONHR $_{21}$ NHCOR₂₂-または-R₂₅NHCONHR₂₄NHC

ONHR₂₅ーを表す。 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{22} 、 R_{23} および R_{25} はアルキレン基、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{19} 、 R_{18} 、 R_{18} 、 R_{21} および R_{24} はそれぞれ置換または未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アリーレン基、アリーレンアルキレン基、アルキレンアリーレン基から選ばれる連結基、mは $1\sim4$ の正の整数を表し、X はアニオンを表す。

【0041】ただし、Aがアルキレン基、ヒドロキシアルキレン基あるいは、アリーレンアルキレン基である時には、Bがアルキレン基、ヒドロキシルアルキレン基あ 10 るいはアリーレンアルキレン基ではないことが好ましい。

[0042] Eは単なる結合手、-NHCOR₂₆CON H-またはDから選ばれる基を表わす。R₂₆は置換ある いは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレ ン基、アリーレンアルキレン基、またはアルキレンアリ* * ーレン基を表わす。

 $[0\ 0\ 4\ 3\]\ Z_1$ 、 Z_2 は-N=C-基は共に5員または6員環を形成するのに必要な非金属原子群($\equiv N$ $^+$ $[X^-]$ -なる4級塩の形でEに連結してもよい)を表わす。

[0044] nは5~300の整数を表わす。中でも、分子架橋を有する4級アンモニウムカチオンポリマーが特に好ましく、ダイオキシンの発生防止等環境安全性の観点から、塩素イオンを含まず、且つ、分子架橋を有する4級アンモニウムカチオンポリマーが特に好ましく用いられる。

【0045】以下に、本発明に係るイオン性高分子化合物の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されない。 【0046】

[化4]

[化5]

[0047]

$$\begin{array}{c}
11 \\
\text{IP-6} \\
+ \\
N - \text{CH}_2 \\
- \\
\text{CH}_2 \\
- \\
\text{m} \\
+ 40
\end{array}$$

(7)

IP-7

$$CH_3$$
 CH_3
 C

[0048] * * [化6]

x:y:z=50:4:46

13
$$(CH_2-CH)_m$$
 $(CH_2-CH)_m$
 $(CH_2-CH)_m$

30 【化8】

[0050]

IP-17

IP-18

計画を 10 P-19 V - 10 P-19 V -

【化9】 Part Part Barrier Barrier Barrier Barrier Barrier

IP-20

x/s=5/95

IP-21位码分布中间的全部区域的模型。为12-11-2-0-0-1

$$\begin{array}{c}
\left(\begin{array}{c}
\mathsf{CH}_{2} - \mathsf{CH} \\
\mathsf{V} \\
\mathsf{COOC}_{4} \mathsf{H}_{9}
\end{array} \right) \\
\stackrel{\mathsf{CH}_{2}}{\mathsf{CH}_{2}} \\
\stackrel{\mathsf{CH}_{2}}{\mathsf{C}} \\
\stackrel{\mathsf{C}}{\mathsf{N}} \\
\end{array}$$
2Bi

医主动物的含含亚基础型

40

[0052] [化10] IP-22

[0053] 本発明に係るイオン性高分子化合物は、これを単独で用いてもよいし、あるいは数種類のイオン性高分子化合物を組み合わせて使用してもよい。本発明に係るイオン性高分子化合物の樹脂フィルム中の含有量は、0.005g~2.0g/m²が好ましく、特に好ましくは、0.01g~1.0g/m²である。

【0054】また、導電性材料を構成する元素組成として、Sn、Ti、In、A1、Zn、Si、Mg、Ba、Mo、W及びVからなる群から選択される少なくとも一つの元素を主成分として含有し、且つ、体積抵抗率が10⁷Ω・cm以下であるような導電性材料が好ましく用いられる。

[0055] 前記導電性材料としては、上記の元素を有する金属酸化物、複合酸化物等が挙げられる。

[0056] 金属酸化物の例としては、特にZnO、 TiO_2 及び SnO_2 が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはA1、In等の添加、 TiO_2 に対してはNb、Ta等の添加、また SnO_2 に対しては、Sb、Nb、Nu0、Nu0、Nb0、Nu0、Nu0、Nu0、Nu0 Nu0 Nu0

o 1%の範囲が特に好ましい。

[0057]また、これらの導電性を有する金属酸化物粉体の体積抵抗率としては、 $10^7\Omega$ c m以下が好ましく、特に好ましくは、 $10^3\Omega$ c m以下であり、1次粒子径としては、10 n m \sim 0. 2 μ m が好ましく、また、高次構造の長径が30 n m \sim 6 μ m である特定の構造を有する粉体を導電層に体積分率で0. 0 $1% \sim$ 2 0 %以下含んでいることが好ましい。

[0058]また、本発明の樹脂フィルムに係る導電性 10 層が十分な帯電防止効果を示し、且つ、充分な易接着性 を保持するためには、親水性高分子化合物(a)、ゼラ チンまたはゼラチン誘導体の少なくとも1種とセルロー スエステルに対する導電性素材の量は、20%~300 %が好ましく、30%~200%がより好ましい。

[0059] 更に、本発明においては、導電性層中に微粒子を添加してもよく、例えば、シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナゾル、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等を構成成分として含有する微粒子をあげることができる。

20 【0060】上記記載の微粒子の平均粒径は、0.01 μ m ~ 10 μ mが好ましく、より好ましくは0.01 μ m ~ 5 μ m、また添加量は、塗布剤中の固形分に対して質量比で0.05部 ~ 10 部が好ましく、特に好ましいのは0.1部 ~ 5 部である。

[0061]また、上記記載の導電性材料を用いて、導電性層の表面比抵抗値を本発明の数値範囲に調整する一手段として、セルロースエステル系樹脂フィルム、アクリル系樹脂が好ましく用いられる。

[0062] セルロースエステル系樹脂としては、例えばセルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、またはセルロースナイトレート等のセルロース誘導体が挙げられる。

[0063]また、アクリル系樹脂としては、例えば、 アクリペットMD、VH、MF、V(三菱レーヨン (株) 製)、ハイパールM-4003、M-4005、 M-4006, M-4202, M-5000, M-5001、M-4501 (根上工業株式会社製)、ダイヤナ →ルBR-50、BR-52、BR-53、BR-6 0、BR-64、BR-73、BR-75、BR-7 7、BR-79、BR-80、BR-82、BR-8 3, BR-85, BR-87, BR-88, BR-9 0、BR-93、BR-95、BR-100、BR-1 01, BR-102, BR-105, BR-106, B R-107, BR-108, BR-112, BR-11 3、BR-115、BR-116、BR-117、BR -118等(三菱レーヨン(株)製)のアクリル及びメ -タクリル系モノマーを原料として製造した各種ホモポリ 50 マー並びにコポリマーなどが好ましく用いられる。

【0064】本発明に係る導電性層に偏光子及び/または、その他の構成層などに対する易接着性機能を付与するためには、例えば、導電性層が親水性高分子化合物(a)の少なくとも1種を含有する層(1)、またはゼラチンまたはゼラチン誘導体の少なくとも1種とセルロースエステルを含有する層(2)を有することが好ましく、また、導電性材料は前記の層(1)または層(2)に含有されることが好ましい。

【0065】本発明に係る親水性高分子化合物(a)と しては好ましくは、親水性セルロース誘導体(例えば、 メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒド ロキシセルロース等)、ポリビニルアルコール誘導体 (例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニルービニル アルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニ ルホルマール、ポリビニルベンザール等)、天然高分子 化合物(例えば、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム 等)、親水性ポリエステル誘導体(例えば、部分的にス ルホン化されたポリエチレンテレフタレート等)、親水 性ポリビニル誘導体(例えば、ポリーN-ビニルピロリ ドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルインダゾール、 ポリビニルピラゾール等)等が挙げられるが、中でも、 親水性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール誘導 体、天然高分子化合物等が更に好ましく用いられる。上 記の誘導体は、もちろん、単独あるいは2種以上併用し て用いることができる。

【0066】セルロースエステルとしては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロース アセテートプロピオネートまたはセルロースアセテート ブチレートが好ましく用いられる。

【0067】また、本発明に係る導電性層は、偏光板作 30 製時において、種々の材料(例えば、偏光子等)やその 他の偏光板構成層と易接着する機能を有するか、若しく は、易接着層を更に有することが好ましいが、前記易接 着機能を持たせる手段としては、上記記載の一般式

[1] または[2]で表される-COOM基含有高分子化合物、上記記載の親水性高分子化合物(a)またはゼラチンまたはゼラチン誘導体の少なくとも1種を含有させることが好ましい手段として挙げられる。

【0068】上記記載の一般式〔1〕及び〔2〕において、Aで表される繰り返し単位を生成するビニル単量体 40 としては、例えば、スチレン、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、クロロメチル基、低級アルキル基(低級とは炭素原子数1~5を表す)等で置換されたスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルクロロエチルエーテル、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸またはイタコン酸等の不飽和酸、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル(該アルキル基は炭素数1~5の、非置換アルキル基または塩素原子、フェニル基等で置換したアルキル基)、アクリル酸若しく 50

はメタクリル酸のフェニルエステル(該フェニル基は非 置換フェニル基または塩素原子、フェニル基等で置換し たフェニル基)、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化 ビニリデン、エチレン、アクリルアミド、炭素数 1~5 のアルキル基あるいは塩素、フェニル基等で置換したア クリルアミド、ビニルアルコール、クリシジルアクリレ ート、アクロレイン等があり、好ましくはスチレン、置 換基を有するスチレン、酢酸ビニル、ビニルメチルエー テル、アルキルアクリレート、アクリロニトリル等が挙 10 げられる。

【0069】R'で表されるアルキル基としては、炭素数1~24のものが好ましく、直鎖アルキル基、分岐アルキル基及びシクロアルキル基のいずれでもよく、また該アルキル基は置換基を有していてもよい。

【0070】前記の置換基としてはヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、-COOM'(M'はカチオンを表す)基等で、特にフッ素原子のようなハロゲン原子で置換された炭素数2~18のハロゲン置換アルキル基または炭素数2~18のハロゲン置換アルキルオキシアルキル基が接着性向上の観点から好ましく用いられる。該ハロゲン置換アルキル基及び該ハロゲン置換アルキルオキシアルキル基に置換されたハロゲン原子数は望ましくは1~37である。このハロゲン置換アルキル基及びハロゲン置換アルキルオキシアルキル基並びに一般式〔2〕中のR₃が表すハロゲン置換アルキル基及びハロゲン置換アルキルオキシアルキル基は、好ましくは下記一般式〔A〕で示される。

[0071] [化11]

一般式 [A]

【0072】式中、R,、R,、R,、R,、R,、R,及びR,。は各々、水素原子またはフッ素原子を表し、nは1~12の整数を表し、n2は0または1であり、n2が0のときにはn1は0、n2が1のときにはn1は2または3であって、n3は1~17の整数を表す。但し、n1+n3は1~17である。なお、R,が一般式(A)中で2個以上ある場合には、各々が同一でもよく、異なっていても良い。同様にR,、R。及びR,がそれぞれ一般式(A)中に複数個あるときには、各々が同一でもよく、異なっていても良い。

て、R、が前述のようなハロゲン置換アルキル基または ハロゲン置換アルキルオキシアルキル基のときには、好ましくは前記一般式〔1〕中のRは一〇-R、である。 【0074】R、が表す複素環またはR、とR、とで形成する複素環としては、酸素原子、イオウ原子または窒 素原子を含む飽和または不飽和の複素環が好ましく、例えばアジリジン、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾリン、トリアゾール、ピペリジン、ピペラジン、オキサジン、モルホリン、チアジン等の複素環から選択される複素環が挙げられる。

21

[0075] Mが表すカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられる。

[0076]上記一般式[1]または[2]で示される - COOM基含有高分子化合物は、単独または2種以上*10 例示化合物

*併用して用いてもよく、また、本発明に係る上記一般式 [1]または[2]で示される-COOM基含有高分子 化合物の分子量としては、平均分子量約500~50 0,000(重量平均分子量)程度のものが好ましく用 いられる。

[0077]以下、一般式〔1〕または〔2〕で示される-COOM基含有高分子化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0078]

[化12]

(1)
$$\frac{\text{CH}_2 - \text{CH}_{1m} + \text{CH}_{2m} +$$

(2)
$$\frac{(cH_2 - cH)_m}{(cH_2 - cH)_m} \frac{(cH_2 - cH)_p}{(cH_3 - cH)_p} \frac{(cH_3 - cH)_p}{(cH_4 - cH)_p} \frac{(cH_4 - cH)_p}{(cH_5, p=20, q=20, r=5)} \frac{(cH_5 - cH)_p}{(cH_6 - cH)_p} \frac{(cH_6 - cH)_$$

40 【化13

[0079]

(5)
$$\frac{23}{(CH_2-CH)_m}$$
 $\frac{(CH_2-CH)_p}{(CH_2-CH)_m}$ $\frac{(CH_2-CH)_p}{(CH_3-CH)_p}$ $\frac{(CH_3-CH)_p}{(CH_3-CH)_p}$ $\frac{(CH_3-C$

(6)
$$-\{cH_2-cH\}_m -\{cH-cH\}_p -\{cH-cH\}_q - cH\}_q$$
 0
 $c=0$
 $c=0$
 $c=0$
 $c=0$
 $c=0$
 $c+1$
 $c+1$

(7)
$$\frac{-(cH_2)_x}{c=0}$$
 $\frac{(cH_2)_y}{c=0}$ $\frac{(cH_2)_y}{c=0}$ $\frac{(cH_2)_y}{c=0}$ $\frac{(cH_2)_y}{c=0}$ $\frac{(cH_2)_y}{c=0}$ $\frac{(cH_2)_y}{c=0}$ $\frac{(cF_2)_4}{c=0}$ $\frac{(cF_2)_4}{c=0}$

[0080] [化14]

(11)
$$-(cH_2-cH)_m$$
 $-(cH_2-cH)_p$ $-(cH_2-cH)_q$ $-(cH)_q$ $-(cH$

(12)
$$-(cH_2-cH)_m$$
 $-(cH_2-cH)_p$ $-(cH_2-cH)_q$ $-(cH_2-cH)_q$ $-(cH_2-cH)_p$ $-(cH_2-cH)_q$ $-(cH_2-cH)_q$

(13)
$$-(CH_2-CH)_m + (CH_2-CH)_p + (CH_2-CH)_q + (CH_2-CH)_{q1} + (CH_2-CH)_{q2} + (CH_2-C$$

(14)
$$-(cH_2-cH)_m$$
 $(cH-cH)_q$ $(cH-cH)_r$
 $c=0$ $c=0$ $c=0$ $c=0$
 $c=0$ $c=0$ $c=0$ $c=0$

(m=50, q=25, r≃25)

(16)
$$-(CH_2-CH)_m - (CH_2-CH)_p - (CH_2-CH)_q$$

 $C=0$ $C=0$ $C=0$ $C=0$
 $C=0$ $C=0$ $C=0$
 $C=0$ $C=0$

(m=55, p=2, q=43)

[0082]) 35564 350 354 357 354 357

サルカのあるのつ 多当の原物の手提前の表示を紹介

【0083】また、本発明に好ましく用いられる易接着層の例としては、一COOM(Mは水素原子またはカチオンを表す)基を有する高分子化合物を含有する層を含むものであり、更に好ましい態様は樹脂フィルム側の導電性層が塗設されている側に、一COOM基を有する高分子化合物を含有する層を設け、それに隣接させて偏光膜側に親水性高分子化合物を主たる成分として含む層を設けたものである。とこでいう一COOM基を有する高分子化合物としては例えば、上記記載の一般式〔1〕または〔2〕で表される一COOM基を有する所設ビニルーマレイン酸共重合体、酢酸ビニルーマレイン酸ー無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニルーマレイン酸ー無水マレイン酸共重合体などであり、特に一COOM基を有する酢酸ビニルーマレイン酸共工合体などであり、特に一COOM基を有する酢酸ビニルーマレイン酸共工合体などであり、特に一COOM基を有する酢酸ビニルーマレイン酸共工合体などであり、特に一COOM基を有する酢酸ビニルーマレイン酸共工合体などであり、特に一COOM基を有する酢酸ビニルーマレイン酸共工合体などであり、特に一COOM基を有する酢酸ビニルーマレイン酸共工合体が好ましい。

[0084] このような高分子化合物を単独でまたは2種以上併用して用い、好ましい重量平均分子量としては500~500,000程度のものであると良い。-COM基を有する高分子化合物の特に好ましい例は特開平6-094915号、同7-333436号記載のものが好ましく用いられる。

[0085] 本発明の樹脂フィルムにはブロッキング防止加工も適用することができ、樹脂フィルムの取扱易さを付与するのに役立つ。

【0086】とれらの易接着層には接着の際の密着性をよくし貼合後に欠陥が生じないようにするために粗面化するのが効果がある。また、本発明の樹脂フィルムにおいて反射防止層或いは防眩層の更に上に保護膜フィルム

を貼りつける場合等には、最表層が粗面化されていることが好ましい。この為に、最表層には平均粒径が1.0 μm以下の微粒子が添加されていることが好ましい。用 いられる微粒子としては前記防眩層において挙げられた 無機有機の微粒子が使用できる。このものの中より、

1. 0μm以下の粒子を選択して用いればよい。これらの微粒子としては、好ましくはシリカなどの酸化珪素、例えば富士シリシア化学(株)製のサイリシアや日本シリカ(株)製のNipsil Eなどがある。

[0087] 本発明に係る反射防止層について説明する。本発明に係る反射防止層の構成としては、単層、多層等各種知られているが、多層のものとしては高屈折率層、低屈折率層を交互に積層した構成が好ましく用いられる。

[0088] 構成の例としては、例えば、樹脂フィルム上に高屈折率層/低屈折率層の2層構成のものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層(樹脂フィルム或いはハードコート層よりも屈折率層/低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中でも、耐久性、光学特性、コストや生産性などから、ハードコート層を有する樹脂フィルム上に、高屈折率層/中屈折率層/低屈折率層の順に塗布することが好ましい構成である。

【0089】樹脂フィルム面に(中屈折層を設ける場合 もある)高屈折率層、空気に向かって低屈折率層を順に 積層し、高屈折率層及び低屈折率層の光学膜厚光の波長 50 に対しある値に設定することにより光学干渉層を作り、

反射防止積層体としたものが反射防止層としては特に好 ましく、屈折率と膜厚は分光反射率の測定より計算して 算出し得る。

【0090】屈折率の高低はそとに含まれる金属或いは 化合物によってほぼ決まり、例えばTiは高く、Siは 低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み 合わせによって屈折率が設定される。

【0091】樹脂フィルム上に多層の反射防止層を逐次 積層して反射防止層を作製するには、反射防止層のうち 少なくとも1層を、高屈折率層としてはチタン、ジルコ ニウム等の金属アルコキシド及びその加水分解物から選 ばれる化合物、活性エネルギー線反応性化合物及び有機 溶媒を含有する組成物を塗布し、活性エネルギー線を照 射して形成された高屈折率層と、この上に(中屈折層を 設ける場合もある)、低屈折物質及び有機溶媒を含有す る低屈折率層組成物を塗布し低屈折率塗膜とした後に、 活性エネルギーを付与して低屈折率層を形成し反射防止 層を形成する。

【0092】本発明に用いられる高屈折率層は、樹脂フ ィルム上の多層ある反射防止層のうち少なくとも1層 を、活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキ シド及びその加水分解物から選ばれる少なくとも一つ、 後述する一般式(II)で表される活性エネルギー線反応 性の金属アルコキシド化合物やその他の活性エネルギー 線反応性化合物を含有しており、高屈折率組成物を樹脂 フィルム上に塗設後、塗膜に活性エネルギー線を照射し て任意の屈折率の高屈折率層を形成するものである。

【0093】高屈折率層に使用される金属アルコキシド 及びその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一つの 化合物、及び後述する一般式(II)の活性エネルギー線 反応性の金属アルコキシド化合物の何れの金属は同様な ものであり、金属としてはAl、Si、Ti、V、N i, Cu, Zn, Y, Ga, Ge, Zr, In, Sn, Sb、Sr、La、Ta、T1、W、Ce及びNdを挙 げることが出来る。後述する一般式(II)の活性エネル ギー線反応性の金属アルコキシド化合物の何れの金属化 合物は、特に紫外線照射により、これらを含有する層の 屈折率を変化させるのに役立つ。好ましい金属として は、Al、Si、Ti、V、Zn、Y、Zr、In、S n、Sr、Ta、T1、W及びCeであり、特に屈折率 40 を変化させ易い好ましい金属としてはTi、Zr、T 1、In (In-Sn錯体として)、Sr (Sr-Ti O2錯体として) である。

【0094】屈折率を変化させるのに必要な活性エネル ギー線量、特に紫外線照射量は、後述の紫外線反応性化 合物を反応硬化させる照射量と同程度でよい。また、活 性エネルギーとしてプラズマ照射、熱処理等によっても 可能である。

【0095】活性エネルギー線反応性基を有しない金属

いが、好ましくは炭素原子数1~4である。また金属ア ルコキシドの加水分解物はアルコキシド基が加水分解を 受けて-金属原子-酸素原子-金属原子-のように反応 し、架橋構造を作り、硬化した層を形成する。

【0096】活性エネルギー線反応性基を有しない金属 アルコキシドの例として; Alのアルコキシドとして t, A1 (O-CH₃)₃, A1 (OC₂H₅)₃, A1 $(O-i-C_3H_7)_3$, A1 $(O-n-C_4H_9)_3$; Si の例としては、Si(OCH₃) 4、Si(OC

 $_{2}H_{5})_{4}$, Si $(O-i-C_{3}H_{7})_{4}$, Si $(O-t-C_{3}H_{7})_{4}$,H,),; Tiの例としては、Ti(OCH,),、Ti $(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ $i - C_3 H_7$), $T i (O - n - C_4 H_9)$, $T i (O - n - C_4 H_9)$ n-C,H,),の2~10量体、Ti(O-i-C ₃H₇) 4の2~10量体、Ti(O-n-C4H₈) 4の2 ~10量体、Vの例としては、VO(OC,H,),;Z nの例としては、Zn(OC,H,),:Yの例としては $Y(OC_4H_9)_3$; $ZrO例としては、<math>Zr(OCH_3)$ $_{4}$, $_{2}$ r $(OC_{2}H_{5})_{4}$, $_{2}$ r $(O-n-C_{3}H_{7})_{4}$, $_{2}$ $r (O - i - C_3 H_7)$, $Z r (O - i - C_4 H_9)$, Zr (O-n-C, H₉),の2~10量体; Inの例とし ては、In (O-n-C,H,); Snの例としては、 $Sn(O-n-C_4H_9)_4$ 、Taの例としてはTa(O) CH_3) s. $Ta(O-n-C_3H_7)$ s. Ta(O-i- C_1H_7), $Ta(O-n-C_1H_1)$, Wo例としては、W(OC, H₅)。; Ceの例としては、Ce(OC, H₇) 事が挙げられる。 これらを単独でまたは2種以上 組み合わせて用いることが出来る。中でも、Tic(O $n = C_3 H_7$), $T_i (O - i - C_3 H_7)$, $T_i (O - i - C_3 H_7)$ $n-C_4H_9$),、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ 02~10量 体、Ti(O-n-C,H₉),の2~10量体; Zr $(O-i-C_3H_7)_4$, Zr $(O-n-C_4H_9)_4$; Si (OC₂H₅)₄、Si(O−i−C₃H₇)₄が特に好まし

【0097】上記金属アルコキシドを加水分解(部分ま たは完全加水分解)させて使用してもよく、酸性触媒ま たは塩基性触媒の存在下に例えば上記の金属アルコキシ ドを有機溶媒中で加水分解することによって得られる。 この酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシ ュウ酸、酢酸等の有機酸がよく、また塩基性触媒として は、例えばアンモニア等が挙げられる。

【0098】上記金属アルコキシド化合物を含む層は、 金属アルコキシド自身が自己縮合して架橋し網状結合す るものである。その反応を促進するために触媒や硬化剤 を使用することが出来、それらには金属キレート化合 物、有機カルボン酸塩等の有機金属化合物や、アミノ基 を有する有機ケイ素化合物、光酸発生剤等がある。とれ らの触媒または硬化剤の中で特に好ましいのは、アルミ キレート化合物と光による酸発生剤 (光酸発生剤) であ アルコキシドとしては、炭素原子数1~10のものがよ 50 り、アルミキレート化合物の例としてはエチルアセトア

セテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等であり、他の光酸発生剤の例としてはベンジルトリフェニルホスホニウムへキサフルオロホスフェートの塩等を挙げることが出来る。

【0099】使用する活性エネルギー線反応性基を有し 10 ない金属アルコキシド及び/またはその加水分解物を含む塗布組成物には、塗布液の保存安定化のためにβージケトンと反応させてキレート化合物を添加することにより安定な塗布組成物とすることが出来る。このβージケトンの具体例として、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ーnープロピル、アセト酢酸ーiープロピル、アセチルアセトン等を挙げることが出来るが、特に安定性の面から好ましいのは、アセト酢酸エチルである。βージケトンは、上記金属アルコキシドまたはその加水分解物に対してモル比として0.5~2の範囲で 20 用いられるが、より好ましい範囲は0.8~1.2である。

【0100】高屈折率層に好ましく使用される、後述する一般式(II)の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシドの化合物以外のその他の活性エネルギー線反応性化合物は、重合可能なビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基、エボキシ基等の重合性基を二つ以上有するもので、活性エネルギー線照射により架橋構造または網目構造を形成するものが好ましい。これらの活性基のうちアクリロイル基、メ 30 タクリロイル基またはエボキシ基が重合速度、反応性の点から好ましく、多官能モノマーまたはオリゴマーがより好ましい。

[0101] アクリル基またはメタクリル基を有する上記活性エネルギー線硬化性樹脂としては、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ボリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ボリオールアクリレート系樹脂等を挙げることが出来る。

【0102】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る(例えば、特開昭59-151110号)。

【0103】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系

樹脂は、一般にポリエステル末端の水酸基やカルボキシル基に2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸のようなのモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る(例えば、特開昭59-151112号)。

34

[0104] 紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂は、エポキシ樹脂の末端の水酸基にアクリル酸、アクリル酸クロライド、グリシジルアクリレートのようなモノマーを反応させて得られる。

【0105】紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂としては、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル変性ジベンタエリスリトールペンタエリスリトール等を挙げるととが出来る。

[0106]上記活性エネルギー線反応性化合物を光重合或いは光架橋反応を開始させるには上記活性エネルギー線反応性化合物のみでも開始するが、重合の誘導期が長かったり重合開始が遅かったりするため、光増感剤や光開始剤を用いることが好ましく、それにより重合を早めることが出来る。これらの光増感剤や光開始剤は公知のものを使用し得る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、αーアミロキシムエステル、テトラメチルウラムモノサルファイド、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。

[0107]また、エボキシアクリレート基を有する活性エネルギー線反応性化合物の場合は、nーブチルアミン、トリエチルアミン、トリーnーブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。光反応を開始するにはこの活性エネルギー線反応性化合物に用いられる光反応開始剤または光増感剤の量は紫外線反応性化合物の100質量部に対して0.1~15質量部で十分であり、好ましくは1~10質量部である。この増感剤は近紫外線領域から可視光線領域に吸収極大のあるものが好まし40 い。

【0108】活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂も好ましく用いられる。活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ化合物(多価フェノールのポリグリシジルエーテル)、例えば、水素添加ビスフェノールAまたはビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応物のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、脂肪族エポキシ樹脂としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジル

リレートのホモボリマー、コポリマーなどがあり、その 代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエー テル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジ エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレ ングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレング リコールグリシジルエーテル、1、4ーブタンジオール ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグ リシジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリシ ジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエ ーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセ ロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールテトラ グリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリ シジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジル エーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエー テル、ソルビトールのポリグリシジルエーテル、脂環式 エポキシ化合物、例えば、3、4-エポキシシクロヘキ シルメチルー3′, 4′-エポキシシクロヘキサンカル ボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル -5,5-スピロ-3',4'-エポキシ)シクロヘキ サンーメタージオキサン、ビス(3,4-エポキシシク ロヘキシルメチル) アジペート、ビニルシクロヘキセン ジオキサイド、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシ クロヘキシルメチル)アジペート、3、4-エポキシー 6-メチルシクロヘキシル-3′, 4′-エポキシ-6 ーメチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビ ス(3,4-エポキシシクロヘキサン)ジシクロペンタ ジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、エチレ ンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレ ート)、ジシクロペンタジエンジェポキサイド、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートのジグリシ ジルエーテル、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシ アヌレートのトリグリシジルエーテル、ポリグリシジル アクリレート、ポリグリシジルメタクリレート、グリシ ジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートと他 のモノマーとの共重合物、ポリー2-グリシジルオキシ エチルアクリレート、ポリー2-グリシジルオキシエチ ルメタクリレート、2-グリシジルオキシエチルアクリ レート、2 - グリシジルオキシエチルアクリレートまた は2-グリシジルオキシエチルメタクリレートと他のモ ノマーとの共重合物、ビス-2, 2-ヒドロキシシクロ ヘキシルプロパンジグリシジルエーテル等を挙げること が出来、単独または2種以上組み合わせた付加重合物を 挙げることが出来る。本発明はこれらの化合物に限定せ ず、これらから類推される化合物も含むものである。 【0109】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹

【0109】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に2つ以上有するもの以外に、モノエポキサイドも所望の性能に応じて配合して使用することが出来る。

【0110】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹

脂はラジカル重合によるのではなく、カチオン重合により重合、架橋構造または網目構造を形成する。ラジカル 重合と異なり反応系中の酸素に影響を受けないため好ま しい活性エネルギー線反応性樹脂である。

【0111】エチルスルホン酸銀、ボリ硼素酸銀等も好ましく用いることが出来る。有用な活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する化合物を光重合開始剤または光増感剤により重合する。照射によりカチオン重合させるルイス酸を放出するオニウム塩での複塩の一群が特に好ましい。

【0112】以下、本発明に用いられるオニウム塩としては、下記一般式(I) で表される化合物が好ましい。 【0113】一般式(I)

 $(R_1)_a (R_2)_b (R_3)_c (R_4)_d Z)^{+r} [Me X_v]^{-r}$

式中、カチオンはオニウムであり、ZはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、ハロゲン (例えばI、Br、C1)、またはN=N (ジアゾ)であり、R1、R2、R3、R4は同一であっても異なっていてもよい有機の基である。a、b、c、dはそれぞれ0~3の整数であって、a+b+c+dはZの価数に等しい。Meはハロゲン化物錯体の中心原子である金属または半金属(metalloid)であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xはハロゲンであり、Wはハロゲン化錯体イオンの正味の電荷であり、Vはハロゲン化錯体イオン中のハロゲン原子の数である。Vから中心原子Meの価数を減じたものがWとなる。

【0114】上記一般式(I)で表される化合物の陰イオン [Me X、] 「の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF、)、テトラフルオロアンチモネート(B bF、)、テトラフルオロアンチモネート(S b C 1、)、ヘキサクロロアンチモネート(S b C 1、)等を挙げることが出来る。更に陰イオン [Me X、] 「には(OH」)の陰イオンも用いることが出来る。また、その他の陰イオンとしては過塩素酸イオン(C I O、)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン(CF。SO。)、フルオロスルホン酸イオン(F S O。)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼン酸陰イオン等を挙げることが出来る。

【0115】 このようなオニウム塩の中でも特に芳香族 オニウム塩をカチオン重合開始剤として使用するのが特 に有効であり、中でも特開昭50-151996号、同 50-158680号等に記載の芳香族ハロニウム塩、 特開昭50-151997号、同52-30899号、 同59-55420号、同55-125105号等に記 載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428 号、同56-149402号、同57-192429号 50 等に記載のオキソスルホニウム塩、特公昭49-170 40号等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第 4,139,655号等に記載のチオピリリウム塩等が 好ましい。また、アルミニウム錯体や光分解性ケイ素化 合物系重合開始剤等を挙げることが出来る。上記カチオ ン重合開始剤と、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロ ピルエーテル、チオキサントンなどの光増感剤を併用す ることが出来る。

【0116】活性エネルギー線硬化樹脂組成物において、重合開始剤は、一般的には活性エネルギー線硬化性エポキシ樹脂(プレポリマー)100質量部に対して好 10ましくは0.1~15質量部、より好ましくは1~10質量部の範囲で添加される。またエポキシ樹脂を上記ウレタンアクリレート型樹脂、ポリエーテルアクリレート型樹脂等とも併用することも出来、この場合、活性エネルギー線ラジカル重合開始剤と活性エネルギー線カチオン重合開始剤を併用することが好ましい。

【0117】活性エネルギー線硬化樹脂含有層には、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いはゼラチンなどの親水性樹脂等のバインダーを上記活性エネルギー線硬化樹脂に混合して使用することが出来る。これら樹脂には20その分子中に極性基を持っていることが好ましく、極性基としては、一〇〇M、一〇H、一NR2、一NR3X、一SO3M、一〇S〇3M、一PO3M2、一〇PO3M(ここで、Mは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム基を、Xはアミン塩を形成する酸を、Rは水素原子、アルキル基を表す)等を挙げることが出来る。

[0118]次に、一般式(II)で表される活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物について説明する。

【0119】一般式(II)

 $M(R_1)_{\pi}(R_2)_{\pi}(OR_3)_{\rho}$

式中、〇は酸素原子、 R_1 は活性エネルギー線反応性基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基を有する基を表し、 R_2 は炭素原子数 $1\sim 4$ の脂肪族炭化水素基を表し、 R_3 は炭素原子数 $1\sim 4$ の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、m+n+p=q で、q は金属の原子価で、 $q-1 \ge m \ge 1$ 、 $q-1 \ge p \ge 1$ 、 $q-1 \ge n \ge 0$ であり、m、n 及び p は正の整数を表す。

【0120】一般式(II)の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物のR、は活性エネルギー線反応性基で不飽和二重結合性の官能基を有しており、上記のうちアクリロイル基、メタクリロイル基またはエポキシ基が反応性の速さから好ましい。また反応する際、酸素の影響を受けないエポキシ基が特に好ましい。R、Oのアルコキシ基は、前述の活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドと同様に加水分解を受けながら金属酸化物へと連鎖的に反応する。

【0121】との活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物は上記活性エネルギー線反応性基を有しな

い金属アルコキシド化合物とともに加水分解を受けなが ら相互に反応し、金属酸化物マトリックスの中に組み込 まれ、結合し架橋する。

38

[0122] 一方、活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の活性エネルギー線反応性基とこれ以外の活性エネルギー線反応性化合物も、活性エネルギー線により重合し、相互に架橋結合を形成する。

[0123] これら両方の架橋結合が相乗効果となってこれらを含有する層は非常に高い硬度を持つようになる。これらの架橋構造は、無機酸化物と有機ボリマーが結合し合ったハイブリッドの状態になっていると考えられる。このようなハイブリッドの状態は金属酸化物と有機物が混在する状態とは異なり、一体化しているため硬度が高く、相分離が起きにくい。従って、均質な塗膜が出来やすく、硬度が不足したり、白濁したり、透過率が低下するなどの問題を有さない。

[0124]活性エネルギー線反応性基は金属に直接結合していてもよく、酸素原子を介して結合していてもよく、またオキシアルキル基を介していてもよい。

【0125】この活性エネルギー線反応性の金属アルコ キシドの具体的例として、ビニルトリメトキシチタン、 **ビニルトリ (β-メトキシ-エトキシ) チタン、ジビニ** ロキジメトキシチタン、グリシジルオキシエチルトリエ トキシチタン、ケーアクリロイルオキシプロピルトリー n-プロピルチタン、ャーメタクリロイルオキシーn-プロピルトリーn-プロピルチタン、ジ(ァ-アクリロ イルオキシ-n-プロピル) ジ-n-プロピルチタン、 アクリロイルオキシジメトキシエチルチタン、ビニルト リメトキシジルコン、ジビニロキジメトキシジルコン、 30 アクリロイルオキシエチルトリエトキシジルコン、ャー アクリロイルオキシー n - プロピルトリー n - プロピル ジルコン、ャーメタクリロイルオキシーn - プロピルト リーn-プロピルジルコン、ジ(ア-アクリロイルオキ シーnープロピル) ジーnープロピルジルコン、アクリ ロイルオキシジメトキシエチルジルコン、ビニルジメト キシタリウム、ビニルジ (β-メトキシ-エトキシ) タ リウム、ジビニロキシメトキシタリウム、アクリロイル オキシエチルジエトキシタリウム、アーアクリロイルオ キシ-n-プロピルジ-n-プロピルタリウム、ア-メ タクリロイルオキシー n ープロピルジー n ープロピルタ リウム、ジ (γ-アクリロイルオキシ-n-プロビル) - n - プロピルタリウム、アクリロイルオキシメトキシ エチルタリウム、ビニルトリメトキシシラン、ビニルト リ (β-ヌトキシ-エトキシ) シラン、ジビニロキジメ トキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシ ル) -エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキ シエチルトリエトキシシラン、グリシジルオキシエチル トリエトキシシラン、アーアクリロイルオキシーn-ブ **ロビルトリーn -プロビルシラン、エーメタクリロイル**

50 オキシーn-プロビルトリーn-プロビルシラン、ジ

【0126】高屈折率層に使用する前記一般式(II)の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物と、好ましく使用される該一般式(II)を除く活性エネルギー線反応性化合物の反応基に対する活性エネルギー線による光重合の挙動はほとんど変わりなく、前述の一般式(II)を除く活性エネルギー線反応性化合物の光増感剤や光開始剤などは同様なものが用いられる。

【0127】活性エネルギー線は、紫外線、電子線、ア 線等で、化合物を活性させるエネルギー源であれば制限 なく使用出来るが、紫外線、電子線が好ましく、特に取 り扱いが簡便で高エネルギーが容易に得られるという点 で紫外線が好ましい。紫外線反応性化合物を光重合させ る紫外線の光源としては、紫外線を発生する光源であれ ば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀 灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メ タルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが 出来る。また、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマ 20 レーザ、エキシマランプまたはシンクロトロン放射光等 も用いることができる。照射条件はそれぞれのランプに よって異なるが、照射光量は50mJ/m'以上、好ま しくは100mJ/cm'以上、更に400mJ/cm' 以上が好ましい。紫外線は多層の反射防止層を1層ずつ 照射してもよいし、積層後照射してもよい。生産性の点 から、多層を積層後、紫外線を照射することが好まし い。またこの際には酸素濃度が0.5%以下の条件で行 うのが効率的であり、硬化速度の点で好ましい。

【0128】また、電子線も同様に使用出来る。電子線 30 としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000keV、好ましくは100~300keVのエネルギーを有する電子線を挙げることが出来る。

【0129】本発明の樹脂フィルムには、プラズマ処理も行うことができる。プラズマ処理を連続的に行うものが好ましく、これらの装置の例としては例えば、特願平11-143206号に記載のものが挙げられる。プラズマ処理の時間等は条件により異なるので一概にはいえないが、プラズマ処理の条件にはプラズマ処理ガス条件(ガス種、ガス濃度、ガス封入条件、圧力等)、電界強度、放電条件等がある。これらは適宜コントロールすることができる。

【0130】一般的に処理用ガスとしては、水素、酸素、窒素、二酸化炭素、フッ素含有化合物ガス等の反応性ガスが効果的である。

【0131】またプラズマ発生法では、真空プラズマ放電処理に於いては、その雰囲気を $6.6\sim2.7\times10$ 3 Pa の範囲に保つように、上記反応ガスを導入する必

要がある。処理速度を増加させる為には、対向電極になるべく高圧側で高出力条件を採用するのが好ましいが、 電界強度を上げ過ぎると基材にダメージを与えることに なる場合がある。

【0132】大気圧近傍でプラズマ放電を行う場合には、ヘリウムやアルゴン等の不活性ガスが必要であり、上記反応ガスとの割合も60%以上と不活性ガスの割合を多くしないと電極間に安定な放電が発生しない。ことでも反応ガスの割合をなるべく多くし、高出力条件を採用するのが処理速度を増加させる為には好ましいが同様に電界強度を上げ過ぎると基材にダメージを与えることになる。

【0133】しかしながら、大気圧近傍でも対向電極間 にパルス化された電界を印加しブラズマを発生させる場 合には、上記不活性ガスは必ずしも必要なく、反応ガス 濃度を増加させ、反応速度のアップが可能である。

【0134】パルス電圧波形は特に限定されず、例えば 特開平10-130851号の図1(a)~(d)に記 載されたパルス波形であってもよい。しかしながら、パ ルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプ ラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。特 に、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40 ns~100μsであることが好ましい。40ns未満 では現実的でなく、100 µsを超えると放電状態がア ークに移行しやすく不安定なものとなる。より好ましく は50ns~5μsである。尚、ここでいう「立ち上が り時間」とは電圧変化が連続して正である時間、「立ち 下がり時間」とは電圧変化が連続して負である時間を指 すものとする。更に、パルス波形、立ち上がり時間、周 波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。との ような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。 [0135]パルス電界の周波数は、1kHz~100 kHzであることが好ましい。1kHz未満であると処 理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク 放電が発生しやすくなる。また、一つのパルス電界が印 加される時間は、1~1000μsであることが好まし い。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1 000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。 より好ましくは、 $3\sim200\mu$ sである。ととで「一つ のパルス電界が印加される時間」とは、ON、OFFの 繰り返しからなるパルス電界における、一つのパルスの 連続するON時間を言う。

【0136】対向電極に印加する電圧の大きさは適宜決められるが、電極に印加した際に電界強度が1~100kV/cmとなる範囲にすることが好ましい。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。

【0137】本発明においては、表面処理に供されるシート状基材は、対向電極間の空間を連続的に走行させるように処理容器内に導入され、排出される。上記シート50 状基材の導入及び排出は、公知の方法により行うことが

できる。

[0138] 最表層としての低屈折率層には該層の屈折率を低下させる為に下記のフッ素原子或いは珪素原子を含有する低屈折率物質が含有されている。

41

[0139] 低屈折率物質としては、ファ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及びSiO、ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物が挙げられ、特に特開平7-126552号、同7-188582号、同8-48935号、同8-100136号、同9-2 1020791号、同9-272169号等に記載されている化合物が好ましく用いられる。

【0140】本発明に好ましく使用し得るフッ素含有樹脂としては、フッ素含有不飽和エチレン性単量体成分を主として含有する重合物及びフッ素含有エポキシ化合物を挙げることが出来る。

【0141】フッ素含有不飽和エチレン性単量体として は、含フッ素アルケン、含フッ素アクリル酸エステル、 含フッ素メタクリル酸エステル、含フッ素ビニルエステ ル、含フッ素ビニルエーテル等を挙げることが出来、例 20 えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレ ン、トリフルオロクロロエチレン、フッ化ピニリデン、 フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ヘプタフルオ ロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、2-ブロモ -3,3,3-トリフルオロエチレン、3-ブロモー 3, 3-ジフルオロエチレン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロー1-ヘキセン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-1 リデカフルオロー1ーオクテン、4-エトキシー1, 1、1-トリフルオロー3-ブテン-2-オン、ペンタ デカフルオロオクチルアクリレート、テトラフルオロー 3-(ヘプタフルオロプロボキシ)プロピルアクリレー ト、テトラフルオロー3ー(ペンタフルオロエトキシ) プロビルアクリレート、テトラフルオロー3.-トリフル オロメトキシブロピルアクリレート、ウンデカフルオロ ヘキシルアクリレート、ノナフルオロペンチルアクリレ ート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ペンタフ ルオロピロピルアクリレート、2-ヘプタフルオロブト キシエチルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-~ キサフルオロブトキシアクリレート、トリフルオロエチ ルアクリレート、2-(1,1,2,2-テトラフルオ ロエトキシ) エチルアクリレート、トリフルオロイソプ ロビルメタクリレート、(2,2,2-トリフルオロー 1-メチル) エチルメタクリレート、2-トリフルオロ エトキシエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタ クリレート、2-トリフルオロメチルー3,3,3-ト リフルオロプロピルアクリレート、3ートリフルオロメ チルー4, 4, 4ートリフルオロブチルアクリレート、 1-メチル-2-2-3, 3-3-ペンタフルオロプロ ピルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 4,

42 4, 4-ヘプタウルオロプチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1, 1.1.3.3.3.3.4 リレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルア クリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリ レート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ ブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ウンデカフルオ ロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7ートリデカフルオロヘプチ ルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオク チルアクリレート、3、3、4、4、5、5、6、6、6、 7. 7. 8. 8. 8 - トリデカフルオロオクチルアクリ レート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ノナデカ フルオロデシルアクリレート、3,3,4,4,5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 1 $0 - \sqrt{3}$ 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレ ート、2,2,3,3ーテトラフルオロプロピルアクリ レート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ ブチルアクリレート(以上のアクリレートはメタクリレ ート或いは α – フルオロアクリレートであってもよ い)、ビニルトリフルオロアセテート、ビニルー2, 2, 2-トリフルオロプロピオネート、ビニル-3, 3, 3, 2, 2-ヘプタプチレート、2, 2, 2-トリ フルオロエチルビニルエーテル、1-(トリフルオロメ チル) エテニルアセテート、アリルトリフルオロアセテ ート、アリルー1、1、2、2ーテトラフルオロエチル エーテル、アリルー1,2,3,3,3-ヘキサフルオ ロプロピルエーテル、エチルー4,4,4-トリフルオ ロクロトネート、イソプロピルー2,2,2ートリフル オロエチルフマレート、イソプロピルー2,2,2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルフマレート、イソ プロピルー2, 2, 3, 3, 4, 4, 4ーヘプタフルオ ロブチルフマレート、イソプロピルー2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナプロピルペンチルフマレー ト、イソプロピルー2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルフマレート、イ ソプロピルー2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7ートリデカフルオロヘプチルフマレー ト、イソプロピルー2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ペンタデカフルオロオク チルフマレート、イソプロピルー3,3,4,4,5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオ クチルフマレート、イソプロピルー2, 2, 3, 3, ... 50 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 1

(23)

20

0,10,10-ノナデカフルオロデシルフマレート、 イソプロビルー3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 - ヘプタデカフ ルオロデシルフマレート、イソプロピルー2ートリフル オロメチルー3, 3, 3-トリフルオロプロビルフマレ ート、イソプロピルー3ートリフルオロメチルー4、 4, 4-トリフルオロプチルフマレート、イソプロピル -1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプ ロピルフマレート、イソプロピルー1-メチルー2、 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロオクチルフマ レート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 3-ペン チルフルオロプロピルヘマレート、 tertーブチルー 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタジュルオロブチル フマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンチルフマレート、t $ert-7+\nu-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5,$ 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルフマレート、t $ert-7+\nu-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5,$ 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルフマレ -h. tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ペンタデカフル オロオクチルフマレート、tert-ブチル-3,3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデ カフルオロオクチルフマレート、tert‐ブチルー 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10 – ノナデカフルオロ デシルフマレート、tert-ブチル3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 1 0, 10-ヘプタデカフルオロデシルフマレート、te r t ープチルー2ートリフルオロメチルー3, 3, 3-トリフルオロプロピルフマレート、tertーブチルー 3-トリフルオロメチルー4, 4, 4-トリフルオロブ チルフマレート、tert -ブチルー1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンチルフルオロプロピルフマレー $1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} +$ 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルフマレート等の含フ ッ素不飽和エチレン性単量体を挙げることが出来るが、 これらに限定されない。また、共重合相手の単量体はフ ッ素を含有しても、含有していなくとも何れでもよい。 【0142】上記フッ素含有単量体と共重合し得る単量 40 体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、 酢酸ビニル、ビニルエチルエーテル、ビニルエチルケト ン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチ ルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリ レート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレー ト、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、 メチルーαーフルオロアクリレート、エチルーαーフル オロアクリレート、プロピルーα-フルオロアクリレー ト、ブチルーαーフルオロアクリレート、シクロヘキシ

ロアクリレート、ベンジルーαーフルオロアクリレー ト、アクリル酸、メタクリル酸、α-フルオロアクリル 酸、スチレン、スチレンスルホン酸等を共重合させても よいが、これらに限定されない。

【0143】上記フッ素含有エチレン性不飽和単量体の 単独の樹脂の屈折率は、ほぼ1.33~1.42の範囲 にあり、また共重合し得るフッ素を含有しない単量体の 単独樹脂リマーの屈折率は、1.44以上で、これらを 任意の割合で共重合して目的の屈折率のフッ素含有樹脂 として用いることが出来、また、本発明のフッ素含有樹 脂とフッ素を含まない樹脂とを任意の割合で混合して目 的の屈折率のものとして使用してもよいが、本発明の低 屈折率物質のフッ素含有量は、50質量%以上であると とが好ましく、ものによって異なるが、特に好ましくは 60~90質量%である。フッ素含有重合体の場合は、 フッ素含有率がこのような範囲にあると有機溶媒に対し て良好な溶解性を有することで加工し易いばかりでな く、樹脂フィルムや層に対する接着性が優れ、高い透明 性と低い屈折率の層を得ることが出来る。

【0144】使用する含フッ素のアルケン、アクリレー ト、ビニルエステル或いはビニルエーテル等を重合させ る重合開始剤は、通常のラジカル重合開始剤を用いると とが出来る。重合開始剤の具体的な例として、アゾビス イソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニ トリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ系ラジカル重 合開始剤、過酸化ベンゾイル、 t ーブチルヒドロパーオ キサイド、クメンパーオキサイド、ジアシルパーオキサ イド等の有機過酸化物系ラジカル重合開始剤、過硫酸ア ンモニウム、過硫酸カリウム等の無機系ラジカル重合開 始剤、過酸化水素-硫酸第1鉄アンモニウム、過硫酸ア ンモニウムーメタ亜硫酸ナトリウム等のレドックス系重 合開始剤等の各種ラジカル重合開始剤等を挙げることが 出来、これらを用いて溶液重合、塊状重合、乳化重合、 懸濁重合または放射線重合等の公知のラジカル重合をす ることが出来る。この際、反応温度は10~100℃ 反応時間は1~100時間であることが好ましい。この ようにして得られるフッ素含有樹脂の数平均分子量は1 000~30000であることが望ましい。

【0145】フッ素含有樹脂としてのフッ素含有エポキ シ樹脂は、例えば下記のようなエポキシ化合物を常法で 反応させるととによって得ることが出来る。

【0146】フッ素含有エポキシ化合物としては、2-フルオロアルキルー1,2-ジオールのジグリシジルエ ーテルとして例えば、4,4,4-トリフルオロ-1, 2-ブタンジオールジグリシジルエーテル、4,4, 5, 5, 5-ペンタフルオロー1, 2-ペンタンジオー ルジグリシジルエーテル、4,4,5,5,6,6,6 -ヘキサフルオロー1,2-ヘキサンジオールジグリシ ジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7- $\mathcal{N}=\alpha$ = \mathcal{I} エーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロ-1,2-オクタンジオールジグ リシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9 - トリデカフルオロー1, 2 - ノナ ンジオールジグリシジルエーテル、5,5,6,6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10ートリデカ フルオロー1,2-デカンジオールジグリシジルエーテ ル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘププタデカフル オロー1, 2-ウンデカンジオールジグリシジルエーテ 10 JU, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ノナ デカフルオロー1,2-ドデカジオールジグリシジルエ ーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 12, 12, 13, 13, 13-エイコサフルオロ-1,2-トリデカンジオール ジグリシジルエーテル、4,4,5,5,6,6,7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 14-トリコサフルオ ロー1,2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテ ル、5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ヘプタデカフル オロー1,2-テトラデカンジオールジグリシジルエー テル、4-トリフルオロメチル-5,5,5-トリフル オロー1,2-ヘプタンジオールジグリシジルエーテ ル、5-トリフルオロメチル-6,6,6-トリフルオ ロー1,2ーオクタンジオールジグリシジルエーテル、 6-トリフルオロメチルー4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-オクチルフルオロー1, 2-ノナンジオー ルジグリシジルエーテル、8-トリフルオロメチルー 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9 ードデカフルオロー1,2-ノナンジオールジグリシジ ルエーテル、10-トリフルオロメチル-4,4,5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 1 1, 11, 11-ヘキサデカフルオロー1, 2-ドデカ ンジオールジグリシジルエーテル、12-トリフルオロ メチルー4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 13-エイコサフルオロー1, 2-テトラデカン ジオールジグリシジルエーテル、3ーペルフルオロシク ロベンチルー1,2-プロバンジオールジグリシジルエ ーテル、3-ペルフルオロシクロヘキシル-1,2-プ ロパンジオールジグリシジルエーテル、ペルフルオロシ クロヘプチルー1,2-プロパンジオールジグリシジル

エーテル、ベルフルオロシクロオクチル-1,2-プロ

バンジオールジグリシジルエーテル;含フッ素アルカン

末端ジオールグリシジルエーテルとしては例えば、2.

2, 3, 3-テトラフルオロー1, 4-ブタンジオール

ジグリシジルエーテル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5,

5-オクタフルオロ-1,6-ヘキサンジオールジグリ

45

シジルエーテル等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。これらの他にフッ素を含有しないエポキシ化合物を屈折率があまり上がらない程度に少量使用してもよい。ここで使用するフッ素含有エポキシ化合物の構造には制限ないが、屈折率を高めるようなベンゼン核を有するエポキシ化合物や脂環式のエポキシ化合物の使用は少ない方がよい。

[0147] 別の好ましい低屈折率物質は、シリケート オリゴマーから形成される化合物である。

【0148】シリケートオリゴマーから形成される化合 物に使用するシリケートオリゴマーとしては、例えばテ トラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブ ロビオキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラア ルコキシシラン、テトラー2,2,2ートリフルオロエ トキシシラン、テトラー2-フルオロエトキシシラン、 テトラー2, 2, 3, 3ーテトラフルオロー1ープロピ オキシシラン、テトラー1、1、1、3、3、3ーヘキ サフルオロ-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロー1-プロピオキシシ ラン、テトラー1、3-ジフルオロー2-プロビオキシ シラン、テトラー2, 2, 3, 3, 4, 4, 4ーヘプタ フルオロー1ーブトキシシラン、テトラー2, 2, 3, 4. 4. 4 - ヘキサフルオロー1 - ブトキシシラン、テ トラシクロヘキシルオキシシランまたはテトラフェノキ シシラン等を挙げることが出来、これらを加水分解する ことによりシリケートオリゴマーが得られる。

【0149】上記の如くテトラアルコキシシランに触 媒、水を添加して得られる加水分解物に溶媒を配合し、 次いで硬化触媒と水を添加する等の方法により硬化した 30 加水分解物が得られる。かかる溶媒としては、メタノー ル、エタノールを1種または2種使用するのが安価であ ること、及び得られる皮膜の特性が優れ硬度が良好であ るととから好ましい。イソプロパノール、n-ブタノー ル、イソブタノール、オクタノール等も用いることが出 来るが、得られた皮膜の硬度が低くなる傾向にある。溶 媒量は部分加水分解物100質量部に対して50~40 0質量部、好ましくは100~250質量部である。 [0150] 硬化触媒としては、酸、アルカリ、有機金 属、金属アルコキシド等を挙げることが出来るが、酸、 特に酢酸、マレイン酸、シュウ酸、フマル酸等が好まし く用いられる。添加量は部分加水分解物100質量部に 対して1~10質量部、好ましくは1~5質量部がよ い。また、水添加量については部分加水分解物が理論上 100%加水分解し得る量以上の量であればよく、10 0~300%相当量、好ましくは100~200%相当 量を添加するのがよい。更に、本発明では、かかる熟成 工程により、テトラアルコキシシランの加水分解、縮合 による架橋が充分に進み、得られた皮膜の特性が優れた ものとなる。熟成は、オリゴマー液を放置すればよく、 50 放置する時間は、上述の架橋が所望の膜特性を得るのに

充分な程度進行するのに必要な時間であり、具体的には用いる触媒の種類にもよるが、塩酸では室温で1時間以上、マレイン酸では数時間以上、特に好ましくは8時間~1週間程度で充分であり、通常3日前後である。熱成を要する時間はまた周囲の温度にも影響を与え、極寒地では20℃付近まで加熱する手段をとった方がよいこともある。一般に高温では熟成が早く進むが100℃以上に加熱するとゲル化が起こるので、せいぜい50~60℃までの加熱が適切である。また、これらのシリケートオリゴマーについては、上記の他に、例えばエボキシ基、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシル基等の官能基を有する有機化合物(モノマー、オリゴマー、ボリマー)等により変性した変性物であっても差し支えなく、単独または上記シリケートオリゴマーと併用することも可能である。

【0151】とのようにして、下記一般式(III)で示されるシリケートオリゴマーが得られるが、シリケートオリゴマー中のSiO、含有量は1~100%、好ましくは10~99%であることが望まれる。とのようなSiO、含有量が1%未満では耐久性の向上が見られなくなり、本発明の効果を発揮しない。

【0152】 【化17】

一般式(III)

【0153】Rは水素または炭素数 $1\sim4$ のアルキル基、炭素数 $3\sim6$ のフッ素含有シクロアルキル基、また 30はフェニル基を表し、それぞれのRは同一の基でも異なった基であってもよい。gは $1\sim2$ 0の整数である。

【0154】 これらのシリケートオリゴマーからケイ素層を形成させる方法については特に制限されないが、例えばシリケートオリゴマーを樹脂フィルムの光学性能を阻害しない溶媒、例えばアルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルグリコールアセテート、メトキシブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチレンクロライド、トルエン、キシレン、ミネラムスピリット、クレゾール、キシレノール、フフラール等で、これらでシリケートオリゴマーを希釈し、パーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、リバースコーター、リップコーター等、公知の装置により基材に塗設、加熱処理すればよい。

【0155】更に別の好ましい低屈折率物質は、SiO、ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物であって、SiO、ゾルと反応性有機ケイ素化合物とを含むゾル液を用い、SiO、ゲル膜として低屈折率層が

形成されるものである。SiO,ゾルは、ケイ素アルコキシドを塗布に適した有機溶媒に溶解し、一定量の水を添加して加水分解を行って調製される。SiO,ゾルの形成に使用するケイ素アルコキシドの好ましい例を下記一般式(IV)に示す。

【0156】一般式(IV)

(25)

(R'), Si (OR"),

式中R'、R"は炭素原子数1~10のアルキル基を表 し、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。 r + sは4であり、r及びsはそれぞれ整数である。具体的 には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、 テトライソプロピオキシシラン、テトラー n - プロピオ キシシラン、テトラーn-ブトキシシラン、テトラーs ecープトキシシラン、テトラーtーブトキシシラン、 テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタイソプロピ オキシシラン、テトラベンターnープロピオキシシラ ン、テトラペンターnーブトキシシラン、テトラペンタ -sec-ブトキシシラン、テトラペンタ-t-ブトキ シシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエト 20 キシシラン、メチルトリプロピオキシシラン、メチルト リプトキシシラン、ジメチルジメキメトキシシラン、ジ メチルジエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジ メチルエトキシシラン、ジメチルプロピオキシシラン、 ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メ チルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等 が挙げられる。

【0157】上記アルキルケイ素アルコキシドまたはケ イ素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解することにより Si〇、ゾルとすることが出来る。使用する溶媒として は、例えばメチルエチルケトン、イソプロピルアルコー ル、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケト ン、酢酸エチル、酢酸ブチル、等のアルコール、ケト ン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシ レン、等の芳香族炭化水素、或いはこれらの混合物が挙 げられる。アルキルケイ素アルコキシドまたはケイ素ア ルコキシドを、それらが100%加水分解及び縮合した として生じるSiO、換算で、濃度を0.1質量%以 上、好ましくは0.1~10質量%になるように上記溶 媒中に溶解する。SiOzゾルの濃度が0.1質量%未 満であると形成されるゾル膜が所望の特性が充分に発揮 出来ず、一方、10質量%を超えると透明均質膜の形成 が困難となる。また、本発明においては、以上の固形分 以内であるならば、有機物や無機物バインダーを併用す ることも可能である。

【0158】この溶液に加水分解に必要な量以上の水を加え、15~35℃、好ましくは22~28℃の温度で、0.5~10時間、好ましくは2~5時間攪拌を行う。上記加水分解においては、触媒を用いることが好ましく、これらの触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸または50 酢酸等の酸が好ましい。これらの酸を約0.001~4

0. $0 \mod 1/1$ 、好ましくは $0.005 \sim 10.0 \mod 1/1$ 程度の水溶液として加え、該水溶液中の水分を加水分解用の水分とすることが出来る。

[0159]本発明においては、上記 SiO_2 ゾルに有機反応性ケイ素化合物またはその部分加水分解物を添加して得られる化合物を低屈折率物質として用いるものであるが、 SiO_2 グルだけ塗布した場合には、非常に膜が弱く、ひび割れし易く、 SiO_2 皮膜を固定するものが必要である。本発明においては、反応性有機ケイ素化合物を併用することによって、 SiO_2 とも架橋によって結合され強い膜を形成し、得られた SiO_2 ゾルは、無色透明な液体であり、ボットライフが約1ヶ月の安定な溶液である。 SiO_2 ゾルは基材に対して濡れ性がよく、塗布性に優れている。

【0160】反応性有機ケイ素化合物は、前記の反応性有機ケイ素化合物の他に、熱または電離放射線によって反応架橋する複数の基(活性エネルギー線反応性基)、例えば重合性二重結合基、を有する分子量3000以下の有機反応性化合物が好ましいものである。このような反応性有機ケイ素化合物は、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、大末端ビニル官能ポリシロキサン、両末端ビニル官能ポリシロキサン、或いはこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、またはビニル官能性ポリシロキサン等を挙げることが出来る。

【0161】その他、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(βーメトキシーエトキシ)シラン、ジビニロキジメトキシシラン、βー(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、グリシジルオキシエチ 30ルトリエトキシシラン、アーアクリロイルオキシーn-プロビルシラン、アーメタクリロイルオキシーn-プロビルトリーn-プロビルシラン、ジ(アーアクリロイルオキシーn-プロビルトリーn-プロビルシラン、ジロビルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げるととが出来る。

【0162】上記の様な反応性有機ケイ素化合物は、SiOzゾル(固形分)100質量部当たり約0.1~50質量部の割合で使用することが出来ることが好ましい。

【0163】上記ゾル溶液には、各種の添加剤を添加する事が出来る。添加剤としては、製膜を促進する硬化剤が用いられ、これらの硬化剤としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等の有機酸金属塩の酢酸、ギ酸等の有機酸溶液が挙げられる。該有機溶媒溶液の濃度は約0.01~0.1質量%程度であり、ゾル溶液に対する添加量は、ゾル溶液中に存在するSiO,100質量部に対して上記有機酸塩として約0.1~1質量部程度の範囲が好ましい。

【0164】更に、最終的に得られるゲル膜は、反射防

止フィルムの低屈折率層として使用するが、その屈折率 の調整する必要がある場合もある。例えば、屈折率を下 げるためにフッ素系有機ケイ素化合物、屈折率を高める ために有機ケイ素化合物、屈折率を更に高めるために硼 素系有機化合物を添加するととが出来る。具体的には、 テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラ プロピオキシシラン、テトラブトキシシラン、アルキル トリアルコキシシラン、コルコート40(コルコート社 製)、MS51 (三菱化学社製)、スノーテックス(日 産化学社製)、等の有機ケイ素化合物、ザフロンFC-110、220、250 (東亜合成化学社製)、セクラ ルコートA-402B(セントラル硝子社製)、ヘプタ **デカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフル** オロオクチルトリメトキシシラン、トリフルオロオクチ ルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメト キシシラン等のファ素系化合物、硼酸トリエチル、硼酸 トリメチル、硼酸トリプロピル、硼酸トリブチル等の硼 酸系化合物が挙げられる。とれらの添加剤は、ゾルの調 製時に加えてもよいし、ゾルの形成後に加えてもよい。 これらの添加剤を用いることによって、アルキルケイ素 アルコキシドまたはケイ素アルコキシドの加水分解時、 或いはその後にシラノール基と反応して、更に均一に反 応して更に均一で透明なゾル溶液が得られ、且つ形成さ れるゲル膜の屈折率をある程度の範囲で変化させること が出来る。

【0165】次に、上記フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及びSiO、ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも一つの低屈折率物質を含有する低屈折率層(前記高屈折率層の上に設けられている)には前記高屈折率層のところで挙げられた活性エネルギー線反応性化合物が添加されていてもよい。そのうち好ましく用いられるのはエポキシ系活性エネルギー線反応性化合物である

【0166】エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物で、前記と同様の活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始物質として放出することが可能な化合物である。 【0167】エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物としては、

(a) ピスフェノールAのグリシジルエーテル(との化合物はエピクロルヒドリンとビスフェノールAとの反応により得られ、重合度の異なる混合物として得られる);

(b) ビスフェノールA等のフェノール性OHを2個有 する化合物に、エビクロルヒドリン、エチレンオキサイ ド及び/またはプロピレンオキサイドを反応させ末端に グリシジルエーテル基を有する化合物;

-(c)-4,-4'-メチレンビスフェノールのグリシジル エーテル;

(d) ノボラック樹脂或いはレゾール樹脂のフェノールフォルムアルデヒド樹脂のエポキシ化合物;

(e) 脂環式エポキシドを有する化合物、例えば、ビス (3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキザレー ト、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ア ジペート、ビス(3、4-エポキシー6-シクロヘキシ ルメチル) アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロ ヘキシルメチル) ピメレート、3,4-エポキシシクロ ヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカル ボキシレート、3,4-エポキシー1-メチルシクロへ。10 キシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカ ルボキシレート、3,4-エポキシー1-メチルーシク ロヘキシルメチルー3′,4′-エポキシー1′-メチ ルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ -6-メチルーシクロヘキシルメチル-3', 4'-エ ポキシー6′ーメチルー1′ーシクロヘキサンカルボキ シレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルー 5', 5'-スピロー3", 4"-エポキシ) シクロへ キサン-メタージオキサン:

(f) 2 塩基酸のジグリシジルエーテル、例えば、ジグ 20 リシジルオキザレート、ジグリシジルアジペート、ジグ リシジルテトラヒドロフタレート、ジグリシジルへキサ ヒドロフタレート、ジグリシジルフタレート;

(g) グリコールのジグリシジルエーテル、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ボリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ボリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、コポリ(エチレングリコーループロピレングリコール)ジグリシジルエーテル、1,4ーブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6ーへキサンジオールジグリシジルエーテル;

(h) ポリマー酸のグリシジルエステル、例えば、ポリ アクリル酸ポリグリシジルエステル、ポリエステルジグ リシジルエステル;

(i) 多価アルコールのグリシジルエーテル、例えば、 グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプ ロパントリグリシジルエーテル、ベンタエリスリトール ジグリシジルエーテル、ベンタエリスリトールトリグリ シジルエーテル、ベンタエリスリトールテトラグリシジ ルエーテル、グルコーズトリグリジルエーテル;

(j)2-フルオロアルキル-1,2-ジオールのジグリンジルエーテルとしては、前記低屈折率物質のフッ素含有樹脂のフッ素含有エボキン化合物に挙げた化合物例と同様のもの:

(k) 含フッ素アルカン末端ジオールグリシジルエーテルとしては、上記低屈折率物質のフッ素含有樹脂のフッ素含有エボキシ化合物に挙げた化合物例と同様のもの等を挙げることが出来る。上記エボキシ化合物の分子量は、平均分子量として2000以下であり、好ましくは 50

1000以下である。

[0168] エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物をカチオン重合させる光重合開始剤または光増感剤は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合開始物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましくは、照射によりカチオン重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩の一群の複塩である。これらについては、前記一般式(I)と同様である。

[0169] これらの活性エネルギー線反応性化合物は前記高屈折率層のところで述べられたようなものと同様の紫外線や、電子線等の活性エネルギー線、またはプラズマ処理、或いは熱エネルギーの付与により同様に硬化される。

【0170】以上のようにして本発明に係る反射防止層を形成することが出来る。本発明の樹脂フィルムとしてはカール防止加工を施したものが好ましく用いられる。カールとは、樹脂フィルムの面を内側にして丸まろうとする現象の事であるが、カール防止加工(樹脂フィルムの片面に何らかの表面加工を施したり、両面に異なる程度・種類の表面加工を施す処理である)を施すことによって、その面を内側にしてカールしようとするのを防止する処理を表す。

【0171】カール防止層は基材の防眩層または反射防止層を有する側と反対側に設ける態様或いは、例えば透明樹脂フィルムの片面に易接着層を塗設し、また逆面にカール防止加工を塗設するような態様が挙げられる。

[0172]カール防止加工を施す為の具体的方法とし ては、溶剤塗布によるもの、溶剤とセルローストリアセ テート、セルロースジアセテート (DAC)、セルロー スアセテートプロピオネート (САР) 等の透明樹脂層 を塗設するもの等が挙げられる。溶剤による方法とは、 具体的には偏光板用保護フィルムとして用いるセルロー スエステルフィルムを溶解させる溶剤または膨潤させる 溶剤を含む組成物を塗布することが好ましい。これらの カールを防止する機能を有する層の塗布液は従ってケト ン系、エステル系の有機溶剤を含有するものが好まし い。好ましいケトン系の有機溶媒の例としてはアセト ン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シ クロヘキサノン、乳酸エチル、アセチルアセトン、ジア セトンアルコール、イソホロン、エチルーnーブチルケ トン、ジイソプロピルケトン、ジエチルケトン、ジーn プロピルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチルー n-ブチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチ ルーn-ヘキシルケトン、メチルーn-ヘプチルケトン 等、好ましいエステル系の有機溶剤の例としては酢酸メ チル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチ ル等が挙げられる。しかしながら、用いる溶剤としては 溶解させる溶剤及び/または膨潤させる溶剤の混合物の 他、更に溶解させない溶剤を含む場合もあり、これらを 透明樹脂フィルムのカール度合や樹脂の種類によって適

宜の割合で混合した組成物及び塗布量を用いて行う。と の他にも、クリアハード加工や帯電防止加工を施しても カール防止機能を発揮する。

【0173】本発明の樹脂フィルムにカール防止加工を施す場合、樹脂フィルム上に導電性層を有する側にカールを防止する機能を有する層を設けることが好ましい。

【0174】本発明に記載の効果を好ましく得る観点から、本発明の樹脂フィルムは23℃、55%RHにおけるカール度が-10以上+10以下であることが好まし

【0175】カール度の測定は、以下の方法で行われる。 樹脂フィルム試料を80℃、90%RH環境下で48時間放置後、 樹脂フィルムを幅手方向50mm、長手方向2mmに切断する。 更に、そのフィルム小片を23℃±2℃、55%RH環境下で24時間調湿し、曲率スケールを用いて樹脂フィルムのカール度を測定する。

【0176】カール度は1/Rで表され、Rは曲率半径で単位はmを用いる。カール度については、フィルムの変形が少ないものが好ましく、変形方向は+方向でも一方向でもかまわない。また、樹脂フィルムのカール度の絶対値が10以下であれば、樹脂フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下(例えば、80℃、90%RHで48時間放置する)でも反りなどの変形が小さく使用することができる。

【0177】とれらのカール防止層その他の層の塗設にもかかわらず、本発明の樹脂フィルムはヘイズ値が3%以上であり、かつ、550nmにおける透過率が90%以上であることが好ましい。

【0178】また、樹脂フィルムの最表面層は、偏光子への貼合や、また、反射防止層面を保護層フィルム面に貼り付けたりして使用するため、適切な親水性を有していることが好ましく、特に最表面層の23℃、60%RHにおける水の接触角は50度以下であることが好ましい。

[0179]本発明の樹脂フィルムには防眩層を設ける とともできる。防眩層は表面に凹凸を有する構造をもた せることにより、防眩層表面または防眩層内部において 光を散乱させることにより防眩機能発現させる為、微粒 子物質を層中に含有した構成をとっている。

[0180] これらの層として好ましい構成は以下に示される様なものである。これは膜厚 $0.5\sim5.0\,\mu\mathrm{m}$ であって、平均粒径 $0.25\sim10\,\mu\mathrm{m}$ の1種以上の微粒子を含む層であり、平均粒径が当該膜厚の1.1から2倍の酸化珪素粒子と平均粒径 $0.005\sim0.1\,\mu\mathrm{m}$ の酸化珪素微粒子を例えばジアセチルセルロースのようなバインダー中に含有する層であって、これによって防眩機能を発揮することができる。

【0181】との「粒子」としては、無機粒子及び有機 粒子が挙げられる。本発明に使用することのできる無機 粒子としては酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウ ム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等が挙げられる。

[0182] 有機粒子としては、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ボリカーボネート系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、更にポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリ弗化エチレン系樹脂等が使10 用できる。

[0183] 防眩性を達成するには、シリカなどの酸化 珪素が特に好ましく用いられる。ここで好ましく用いられる酸化珪素粒子は、合成非晶質シリカの中でも湿式法 によって作られる超微粉含水珪酸が光沢度を下げる効果 が大きく好ましい。湿式法とは珪酸ソーダと鉱酸及び塩 類を水溶液中で反応させる方法で、例えば富士シリシア 化学(株)製のサイリシアや日本シリカ(株)製のNi psil Eなどがある。

[0184]防眩層は、またバインダーとして活性線硬化性樹脂を用いるのが好ましく、塗布後活性線照射により前記酸化珪素粒子や酸化珪素微粒子含有活性線硬化性樹脂層を形成させる。偏光板表面の機械的強度を増すことができるという点においてはバインダーとして活性線硬化性樹脂を用いた防眩層とするのがより好ましい。

[0185] ここで活性線硬化性樹脂とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂をいう。

[0186] 活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的具体例として挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂であってもよい。紫外線硬化性樹脂の例としては紫外線硬化性ボリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化性アクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性メタクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性メタクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性ボリエステルアクリレート系樹脂及び紫外線硬化性ボリオールアクリレート系樹脂などが挙げられる。

【0187】本発明に用いることのできる紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂としてはトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールペンタエリスリトールでクリレート、アルキル変性ジベンタエリスリトールペンタエリスリトール等の光重合モノマーオリゴマーである。これらのポリオールアクリレート系樹脂は高架橋性で硬化性が大きい、硬度が大きい、硬化収縮が小さい、また低臭気性で低毒性であり安全性も比較的高いのが特徴である。

50 [0188] 上記の紫外線硬化性ポリオールアクリレー

ト系樹脂には、その効果を損なわない範囲で他の紫外線 硬化性樹脂、例えば紫外線硬化性エポキシ系樹脂を含有 して使用してもよい。アクリレート系樹脂は厚膜塗布し た硬化塗膜は、硬化収縮によりカーリングが強くなり、 取り扱い作業上支障をきたす場合がある。エボキシ系樹 脂はアクリレート系樹脂と比べて一般に硬化収縮が小さ く硬化塗膜のカーリングも小さい。ことで言う紫外線硬 化性エポキシ系樹脂とはエポキシ基を分子内に2個以上 含む化合物で、カチオン重合開始剤を含有し、紫外線を 照射することにより架橋反応するエポキシ樹脂である。 【0189】電子線硬化性樹脂の例としては、好ましく は、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比 較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、 アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッ ド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、 ポリチオールポリエン樹脂などが挙げられる。中でも、 紫外線硬化性樹脂を用いることが好ましい。

55

【0190】活性線硬化性樹脂の硬化は、電子線または 紫外線のような活性線照射によって硬化することができ る。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルト ン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器 型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子 線加速器から放出される50~1000keV、好まし くは100~300keVのエネルギーを有する電子線 等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高 圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアー ク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等 が利用できる。

【0191】膜厚は0.5~5.0µmであることが好 ましい。また、このうち特に2.0~4.0μmの場合 が好ましい。

【0192】とれら、反射防止層または防眩層とその基 材の反対側に易接着層を有する樹脂フィルムの各構成層 の硬化に用いられる活性輻射線の代わりに、活性エネル ギーを与える手段としてプラズマ処理、熱などの方法も 好ましい。プラズマ処理としては前述したような特願平 11-143206号に記載の方法が好ましく用いると とが出来る。

【0193】また、活性エネルギーを付与する熱処理と しては、反射防止層または防眩層の塗布乾燥後に熱処理 40 することも有効である。70℃以上で30秒以上10 分、より好ましくは30秒以上5分加熱することが好ま しい。

[0194] また、本発明においては従来公知の架橋剤 も硬化剤の1種として用いることができる。

56

【0195】本発明に用いられる架橋剤について説明す る。架橋剤としては、金属酸化物、例えば酸化アルミニ ウム、ホウ酸、酸化コバルト等が好ましい。また、メタ キシレンビニルスルホン酸等のビニルスルホン基を有す る化合物、ビスフェノールグリシジルエーテル等のエポ キシ基を有する化合物、イソシアネート基を有する化合 物、ブロックドイソシアネート基を有する化合物、2-メトキシー4,6-ジクロルトリアジン、2-ソディウ 10 ムオキシー4,6-ジクロルトリアジン等の活性ハロゲ ン基を有する化合物、ホルムアルデヒド、グリオキサー ル等のアルデヒド基を有する化合物、ムコクロル酸、テ トラメチレンー1, 4-ビス(エチレンウレア)、ヘキ サメチレン-1,6-ビス(エチレンウレア)等のエチ レンイミン基を有する化合物及び活性エステル生成基を 有する化合物から選ばれる少なくとも1種の基を有する 化合物を使用することができ、また2種以上の架橋剤を 併用しても良い。

【0196】とれらのうち、金属酸化物、ビニルスルホ ン基を有する化合物、エチレンイミン基を有する化合 物、エポキシ基を有する化合物、アルデヒド基を有する 化合物が特に好ましい。

【0197】本発明において、ビニルスルホン基を有す る化合物とは、スルホニル基に結合したビニル基あるい はビニル基を形成しうる基を有する化合物であり、好ま しくはスルホニル基に結合したビニル基またはビニル基 を形成しうる基を少なくとも2つ有しており、下記一般 式〔4〕で表されるものが好ましい。

30 【0198】一般式〔4〕

 $(CH_z = CHSO_z)_nA$

式中、Aはn価の連結基であり、例えばアルキレン基、 置換アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基で あり、間にアミド連結部分、アミノ連結部分、エーテル 連結部分あるいはチオエーテル連結部分を有していても 良い。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル 基、ヒドロキシアルキル基、アミノ基、スルホン酸基、 硫酸エステル基等が挙げられる。 nは1、2、3または

【0199】以下にビニルスルホン系架橋剤の代表的具 体例を挙げるが、本発明はとれらに限定されない。

[0200]

[化18]

H-1 CH₂=CHSO₂CH₂SO₂CH=CH₂

> H-2 CH₂=CHSO₂CH₂CH₂SO₂CH=CH₂

H-3

 $CH_2SO_2CH=CH_2$ $CH_2=CHSO_2CH_2$ $CH_2SO_2CH=CH_2$ $CH_2SO_2CH=CH_2$

H-4

CH₂SO₂CH=CH₂ CH₂=CHSO₂CH₂-C-CH₂SO₂CH=CH₂ とタウリンの反応物 CH₂SO₂CH=CH₂

H-5 CH₂=CHSO₂CH₂CHCH₂SO₂CH=CH₂ OH

H-6

 $\mathsf{CH_2}\!=\!\mathsf{CHSO_2CH_2CONHCH_2CH_2NHCOCH_2SO_2CH}\!=\!\mathsf{CH_2}$

H-7
CH₂=CHSO₂CH₂OCH₂SO₂CH=CH₂

H-8

CH₂=CHSO₂---N

CH₂-SO₂CH=CH,

H-9
N-N
NaO5O3CH2CH2SO2----SO2CH2CH2OSO3NE

H-10

CH₂=CHSO₂

CH₂=CHSO₂

CHCH₂

CHC

[0201] [化19] H-11

CH₂=CHCO-N N-COCH=CH₂

H-12 CH2=CHCON NCOCH=CH2

40

H-13 CH2=CHCONHCH2NHCOCH=CH2

H-14

CH2=CHCO2CH2OCOCH=CH2

H—15 Сн₂=снѕо₃сн₂сн–сн₂

H-16 CH₂=CHCH₂OCH₂CH=CH₂

* 63.

【0202】エチレンイミン基を有する化合物として は、特に2官能、3官能で分子量が700以下のものが [0203] 好ましく用いられる。以下にエチレンイミン基を有する 架橋剤の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されな*

[化20]

E-1

E-3

E-4

[0204]

[化21]

宇宙教徒中主的部門性,其上指揮地區的問題時代在10年的

61 **E-5**

E-6

E-7

E-8

E-9

【0205】エポキシ基を有する化合物としては、特にエポキシ基を2つ以上有し1つの官能基当たりの分子量 30が300以下のものが好ましい。以下にエポキシ基を有する架橋剤の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されない。

[0206]

[化22]

A-1 O Ch₂-✓ NHCN<

A-2

A-:

40 CH₂OCOCH₂CH₂N CH₂N CH₂N COCH₂CH₂N COCH₂CH₂N COCH₂CH₂N CH₂N CH₂N

СН₂ОСОСН₂СН₂М

A-4

63

[0207] [化23]

A-7

NCONH(CH₂)₆NHCON

【0208】本発明に係る架橋剤の使用量は、適用されるセルロースエステルフィルムにより異なるが、好ましくは添加される多糖類の $0.1\sim10$ 質量%、好ましくは $1\sim8$ 質量%である。

【0209】防眩層を設けることにより、可視光の透過率が低下しないことが望ましく、ヘイズ値が3%以上であることが好ましい。また、その時の透過率は550nmにおける透過率で90%以上であることが好ましい。【0210】防眩層の表面層は、臨界表面張力が20×10-6N/cmより大きい場合は、表面層に付着した汚れが取れにくくなる。含フッ素系のフッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

【0211】含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン/炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコーン、含フッ素アルコキシシラン、更に、TEFRON AF1600(デュポン社製、n=1.30)、CYTOP(旭硝子(株)社製、n=1.34)、17FM(三菱レーヨン(株)社製、屈折率n=1.35)、LR201(日産化学工業(株)社製、n=1.38)等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。

【0212】また、2-(パーフルオロデシル)エチルメタクリレート、2-(パーフロロ-7-メチルオクチル)エチルメタクリレート、3-(パーフロロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフロロ-9-メチルデシル)エチルメタクリレート、3-(パーフロロ-8-メチルデシル)2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフロロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロデシル)エ

64

チルアクリレート、2 - (パーフルオロー9-メチルデシル)、エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パーフルオロデシル1,2-エポキシプロバン、3-(パーフロロー9-メチルデシル)-1,2-エポキシプロバン等のエポキサイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

[0213] このように本発明の樹脂フィルムは必要に 10 応じて、帯電防止層、クリアハードコート層、防眩層、 反射防止層、易接着層、配向層、液晶層及び下引き層を 塗設することが可能である。特にセルロースエステルフィルムはこれらの各種機能層の塗布性及び接着性に優れ る。

【0214】また、本発明の樹脂フィルムは必要に応じて、コロナ放電処理或いはプラズマ放電処理によって、フィルム表面処理することもできる。

【0215】本発明の樹脂フィルムは特に偏光板保護フィルム用として有用である。偏光板保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースエステルフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸渍延伸して作製した偏光子の両面に完全鹸化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号、同6-118232号に記載されているような易接着加工を施してもよい。

【0216】保護フィルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ボリビニルアルコール、ボリビニルブチラール等のボリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

[0217] 偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合さ

れ、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。また、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着 層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合 する面側に用いられる。

【0218】液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の樹脂フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムにはクリアハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが得に好ましい。

【0219】本発明に係る樹脂フィルムは、種々の添加 剤を含有しても良く、例えば、可塑剤、酸化防止剤、染 料 (着色剤など)等を用いる事が出来る。

65

【0220】上記記載の添加剤の樹脂フィルム中の含有. 量としては、質量割合で10~1000ppmが好まし く、更に好ましくは50~500ppmである。

【0221】また、液晶画面表示装置用には、耐熱耐湿 性を付与する可塑剤、酸化防止剤や紫外線防止剤などを 添加することが好ましい。添加剤の添加方法としては、 樹脂フィルムの溶液の調製の際に、前記樹脂フィルムや 10 溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添 加してもよい。またあらかじめ有機溶剤に溶解したもの をドープ組成中に添加してもよい。

【0222】上記記載の酸化防止剤としては、ヒンダー ドフェノール系の化合物が好ましく用いられ、2,6-ジーtーブチルーpークレゾール、ペンタエリスリチル ーテトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒ ドロキシフェニル) プロピオネート]、トリエチレング リコールービス〔3ー(3ーt-ブチルー5ーメチルー 4-ヒドロキシフェニル)プロビオネート〕、1,6-ヘキサンジオールービス〔3-(3,5-ジーt-ブチ ルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキ シ-3, 5-ジ-t-プチルアニリノ) <math>-1, 3, 5-トリアジン、2,2-チオージエチレンビス〔3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシルー3-(3,5-ジー t ープチルー4 ーヒドロキシフェニル) プロピオネー ト、N, N'-ヘキサメチレンピス(3, 5-ジーt-ブチルー4ーヒドロキシーヒドロシンナマミド)、1, 3、5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ -t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ト リス(3,5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシベンジ ル) イソシアヌレイト等が挙げられる。特に2,6-ジ -t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒド ロキシフェニル) プロピオネート)、トリエチレングリ コールービス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4 -ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が好ましい。 また例えば、N. N'-ビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオニル〕ヒド ラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, **4 – ジー t – ブチルフェニル) フォスファイト等のリン** 系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加 量は、樹脂フィルムに対して質量割合で1ppm~1. 0%が好ましく、10~1000ppmが更に好まし い。また、この他、カオリン、タルク、ケイソウ土、石 英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アル ミナ等の無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどの アルカリ十類金属の塩などの熱安定剤を加えてもよい。

更に帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤等も加える場合が

66

[0223]上記可塑剤としては、フタル酸系エステ ル、リン酸系エステル、アルキルフタリルアルキルグリ コレート、クエン酸系エステル、アジピン酸系エステ ル、トリメリット酸系エステルなどが好ましく用いられ る。例えば、メチルフタリルメチルグリコレート、エチ ルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロ ピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレー ト、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフ タリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリ コレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、プロ ピルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルプロ ピルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレー ト、エチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリ ルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレ ート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフ タリルブロピルグリコレート、メチルフタリルオクチル グリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、 オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリ ルエチルグリコレート、メチルフタリルメチルグリコレ ート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフ タリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグ リコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、 トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェー ト、フェニルジフェニルホスフェート、ジメチルフタレ ート、ジエチルホスフェート、ジオクチルフタレート、 ジエチルヘキシルフタレート、クエン酸アセチルトリエ チル、クエン酸アセチルトリブチル、オレイン酸プチ ル、リシノール酸メチルアセチル、セバチン酸ジブチ ル、トリアセチン等が挙げられる。これら可塑剤の樹脂 フィルム中の含有量は、質量比で1~30%であること が好ましいが、5~20%がより好ましい。また、添加 剤が大気圧下において350℃よりも高い融点である可 塑剤の場合、可塑剤同士の相互作用が可塑剤と樹脂フィ ルムとの相互作用よりも強く働き、樹脂フィルムの非塩 素系有機溶媒に対する溶解性が低減するため、350℃ 以下の沸点である可塑剤が好ましく用いられる。

[0224]沸点350℃以下の可塑剤としては、エチ ルフタリルエチルグリコレート、ジメチルフタレート、 ジエチルフタレート、ジプチルフタレート、ジオクチル アジペートなどがある。

[0225]上記紫外線防止剤しては、波長370nm 以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の 観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ない ものが好適である。含有量は、樹脂フィルム1m²当た り、0.2g~3gが好ましいく、更に好ましくは、 0.5g~2gである。

-[0226] 本発明に好ましく用いられるこれら紫外線 吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン

一般式 [6]

系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エ ステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアク リレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げら れる。

【0227】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として は下記一般式〔5〕で示される化合物が好ましく用いら れる。

[0228] [化24]

一般式 [5]

【0229】式中、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は同一 でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ 基、ヒドロキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリ ール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アリールオキ ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基または5~6員の 複素環基を表し、R、とR、は閉環して5~6員の炭素環 を形成してもよい。

【0230】以下に本発明に係る紫外線吸収剤の具体例 を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0231】UV-1:2-(2'-ヒドロキシ-5' -メチルフェニル) ベンゾトリアゾール

UV-2:2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジtertープチルフェニル) ベンゾトリアゾール

UV-3:2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert- 30 ェノン ブチルー5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール UV-4:2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-

tertープチルフェニル) -5-クロロベンゾトリア

ゾール

UV-5:2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3", UV-11:ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5

4", 5", 6"ーテトラヒドロフタルイミドメチル) -5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール

ゾールー2ーイル)フェノール)

UV-7:2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルー5′ーメチルフェニル) -5-クロロベンゾト リアゾール

また本発明に係る紫外線吸収剤のひとつであるベンゾフ ェノン系紫外線吸収剤としては下記一般式 [6]で表さ れる化合物が好ましく用いられる。

[0232]

【化25】

【0233】式中、Yは水素原子、ハロゲン原子または アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びフェニ ル基を表し、これらのアルキル基、アルケニル基及びフ 10 ェニル基は置換基を有していてもよい。Aは水素原子、 アルキル基、アルケニル基、フェニル基、シクロアルキ ル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基ま 基、アルケニル基または置換基を有していてもよいフェ ニル基を表す。m及びnは1または2を表す。

【0234】上記において、アルキル基としては例え ば、炭素数24までの直鎖または分岐の脂肪族基を表 し、アルコキシ基としては例えば、炭素数18までのア ルコキシ基で、アルケニル基としては例えば、炭素数1 シ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、モノ若しくは 20 6までのアルケニル基で例えばアリル基、2-ブテニル 基などを表す。また、アルキル基、アルケニル基、フェ ニル基への置換分としてはハロゲン原子、例えば、塩素 原子、臭素原子、フッ素原子など、ヒドロキシル基、フ ェニル基(とのフェニル基にはアルキル基またはハロゲ ン原子などを置換していてもよい)などが挙げられる。 【0235】以下に一般式〔2〕で表されるベンゾフェ

7月30【0236】UV-8:2,4-ジヒドロキシベンゾフ

ノン系化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定

UV-9:2, 21 - ジヒドロキシ-4-メトキシベン ゾフェノン

UV-10:2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スル ホベンゾフェノン

ーベンゾイルフェニルメタン)

本発明で好ましく用いられる上記記載の紫外線吸収剤 は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果 に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフ 40 エノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少 ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好まし

【0237】紫外線吸収剤のフィルム中での分布に関し ては、乾燥工程や熱処理工程で可塑剤と共に表面に移動 したりすることで、工程を汚染したり再付着等による外 観故障の原因になるので、紫外線吸収剤の含有量はフィ ルム表面側の濃度がフィルム全体の平均の濃度よりも低 いととが好ましい。 With the Company of the

[0238]

されない。

【実施例】以下に実施例により本発明の態様を具体的に

説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0239] 実施例1

《樹脂フィルム試料1の作製》

[樹脂フィルム上への導電性層(ANS-1)の塗設] コニカ (株) 製の厚さ80μmのセルローストリアセテ ートフィルム(略称TAC、商品名:コニカTAC K C8UF)の一方の面上に下記塗布液組成物-1を塗布*

69

*量が20m1/m'となるように塗布、90℃、5分間 乾燥し、導電性層(ANS-1)を設けた。導電性層 (ANS-1) の表面比抵抗値は23℃、55%RH条 件下で9×10°Ω/□であり、綿製手袋で強く擦って 直ちに乾燥したタバコの灰を接触しても全く付着がなく 優れた帯電防止効果が認められた。

[0240]

(塗布液組成物-1)

導電性微粒子分散物(化合物(1), 5%メタノール分散液、

平均粒径0.2μm)

10質量部

セルロースジアセテート樹脂(商品名:アセテートフレークス

L-AC、ダイセル化学工業(株)製)

1.0質量部

2%アセトン分散微粒子シリカ(商品名:アエロジル200V、

日本アエロジル (株)製)

0.1質量部

メタノール

20質量部

アセトン

40質量部

酢酸エチル

25質量部

イソプロピルアルコール

5 質量部

[樹脂フィルム上への反射防止層AR-1 (中屈折率層)の塗設]

次に導電性層の反対面に下記塗布液組成物−2を塗布量 20※80℃、5分間乾燥させた後、3kWの高圧水銀灯を2 が11ml/cm'となるように塗設し、90℃、5分 間乾燥した後、80W/cm高圧水銀灯下10cmの距 離から4秒間照射して硬化層を設けた。次に前記硬化層 の面上に下記の塗布液組成物-3 (反射防止層AR-1

5 cmの距離から10秒間照射し硬化させ、反射防止層 (AR-1:中屈折率層)を設けた。尚、反射防止層の 膜厚は78nmで、屈折率は1.70であった。

[0241]

(中屈折率層) 作製用) を押し出しコーターで塗布し、※

(塗布液組成物-2)

60質量部 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体 20質量部 ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体 ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分 20質量部 2 質量部 ジエトキシベンゾフエノン(UV開始剤) 1 質量部 シリコーン系界面活性剤 50質量部 メチルエチルケトン 50質量部 酢酸エチル 50質量部 イソプロビルアルコール (塗布液組成物-3(中屈折率層作製用)) 250質量部 テトラ (n) ブトキシチタン 末端反応性ジメチルシリコーンオイル 0.48質量部 (日本ユニカー(株)製L-9000) アミノプロビルトリメトキシシラン 22質量部 (信越化学工業(株)製KBE903) 紫外線硬化性樹脂(KR-500:旭電化工業(株)製) 21質量部 プロピレングリコールモノメチルエーテル 4900質量部 4840質量部 イソプロピルアルコール

[樹脂フィルム上への反射防止層AR-2 (高屈折率層)の塗設]

次に、前記反射防止層(AR-1:中屈折率層)の面上 に下記の塗布液組成物-4(高屈折率層用)を押し出し コーターで塗布し、80℃、5分間乾燥させた。次い

★照射し硬化させ、反射防止層AR-2 (高屈折率層)を 設けた。尚、高屈折率層の厚は66mmで、屈折率は 1.85であった

で、3kWの高圧水銀灯を25cmの距離から10秒間★

(塗布液組成物-4(高屈折率層用組成用))

テトラ (n) ブトキシチタン

3 1 0 質量部

末端反応性ジメチルシリコーンオイル

(日本ユニカー (株) 製L-9000) 0.4質量部

72

東アミノプロピルトリメトキシシラン

(信越化学工業(株)製KBE903)。 4.8質量部

紫外線硬化性樹脂(旭電化工業(株)製:KR-500)

4.6質量部

プロビレングリコールモノメチルエーテル

4900質量部

イソプロピルアルコール

8900質量部

○〔樹脂フィルム上への反射防止層AR-3(低屈折率層)の塗設〕

次に、前記の反射防止層AR-2(高屈折率層)の面上 * 秒間照射し硬化させ、反射防止層AR-3(低屈折率 し出しコーターで塗布し、80℃、5分間乾燥させた。

に下記塗布液組成物 - 5 (低屈折率層用AR-3)を押 10 層)を設けた。尚、反射防止層(低屈折率層)の膜厚は 95 n m で、屈折率は1.45 であった。

(塗布液組成物-5 (低屈折率層組成用))

テトラエトキシシラン加水分解物A

1020質量部

末端反応性ジメチルシリコーンオイル

(日本ユニカー (株) 製L-9000)

0. 42質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

2700質量部

イソプロピルアルコール

6300質量部

(テトラエトキシシラン加水分解物Aの調製方法)

加え混合し、この溶液に1.0質量%のクエン酸水溶液 【0244】樹脂フィルム試料1の反射防止層の反射率 で、テトラエトキシシラン加水分解物Aを調製した。

【0243】上記のようにして、セルローストリアセテ C8UF)の一方の面上に、導電性層(ANS-1)を 有し、もう一方の面上に、紫外線硬化層(CHC)-反 射防止層AR-1(中屈折率層)-反射防止層AR-2 (高屈折率層) - 反射防止層AR-3 (低屈折率層) か

295gを添加した後に、室温にて1時間攪拌すること を測定したところ、反射率は0.1%であり、顕著な反 射防止効果が認められた。

【0245】《樹脂フィルム試料2の作製》樹脂フィル ートフィルム(略称TAC、商品名:コニカTAC Κ ム試料1の導電性層の作製において、下記塗液組成物ー 6を塗布量22m1/m²となるように塗布して第1層 を塗設し、更に同じ面上に、下記塗布液組成物-7を塗 布量16m1/m²として第2層を塗設した以外は、同 様にして樹脂フィルム試料2を作製した。

(塗布液組成物-6)

導電性微粒子分散物(IP-24の5%メタノール分散液、

平均粒径0.2μm)

セルロースジアセテート樹脂(商品名:アセテートフレークス

L-AC、ダイセル化学工業(株)製)

0.2質量部

メタノール

20質量部

の制度が見り上が多アセトン。というのでは、2000年の大学とは、1000年の1月1日の1日日 40**質量部**のできれるできます。

酢酸エチル

于西斯特尔的东西第一个 2.5 **質量部** 计数据 1977年 1987年

イソプロピルアルコール

(塗布液組成物-7)

セルロースジアセテート樹脂(商品名:アセテートフレークス

※L-AC、ダイセル化学工業(株)製) 1.0質量部

■ 1%アセトン分散微粒子シリカ(商品名:アエロジル200V、日本アエロジ

ル (株)製)

0.05質量部

メチルエチルケトン

40質量部

45年1月1日1日 | 100円 | 100

30質量部

[樹脂フィルム試料3の作製] 樹脂フィルム試料2の導

外は、同様にして樹脂フィルム試料3を作製した。

電性層の作製において、下記塗液組成物-8を塗布量2 [0247] 2 m 1 / m²となるように塗布して第1層を塗設した以 50

(塗布液組成物-8)

導電性微粒子分散物(化合物(2)の5%メタノール分散液、

平均粒径0.2μm)

10質量部

セルロースジアセテート樹脂(商品名:アセテートフレークス

L-AC、ダイセル化学工業(株)製)

0.3質量部

メタノール

73

20質量部

アセトン

40質量部

酢酸エチル

25質量部

イソプロピルアルコール

5 質量部

〔樹脂フィルム試料4の作製〕樹脂フィルム試料2の作 10×14m1/m²となるように塗布した以外は同様にして 樹脂フィルム試料4を作製した。 製において、導電性層の第1層目を下記塗布液組成物-

9とし、塗布量15m1/m²となるように調整し、更

[0248]

に同じ面上に第2層目を前記塗布液組成物-7を塗布量*

(塗布液組成物-9)

導電性微粒子分散組成物(下記に調製方法を示す)

7 質量部

ニトロセルロース

1 質量部

アセトン

58質量部

メタノール

30質量部

乳酸エチル

5 質量部

(導電性微粒子分散組成物)

導電性SnO₂、アンチモン複合微粒子

(三菱マテリアル (株) 製:一次粒子径0.015 nm)

200質量部 5 質量部

ニトロセルロース

150質量部

アセトン 上記組成物をサンドミル分散機を用いて2時間分散し、

導電性微粒子分散組成物を調製した。 【0249】 [樹脂フィルム試料5の作製] 樹脂フィル

ム試料2の作製において、導電性層の第1層目を下記塗 布液組成物-10を塗布量20m/m²となるように塗 ※

※布し、更に同じ面上に第2層目を前記塗布液組成物-7 を塗布量15m/m'となるように塗布した以外は同様 にして樹脂フィルム試料5を作製した。

[0250]

(塗布液組成物-10)

アルミナソルAS-100(日産化学工業株式会社製) 0.4質量部

セルロースジアセテート樹脂(商品名:アセテートフレークス

L-AC、ダイセル化学工業(株)製)

0.2質量部

アセトン

50質量部

メタノール

40質量部

ジメチルホルムアミド

10質量部

[樹脂フィルム試料6の作製] 樹脂フィルム試料2の作 製において、導電性層の第1層目を下記塗布液組成物-11を塗布量20m1/m²となるように塗布し、更に

★を塗布量15m/m²となるように塗布した以外は同様 にして樹脂フィルム試料6を作製した。

[0251]

同じ面上に導電性層の第2層目を前記塗布液組成物 - 7★40

(塗布液組成物-11)

アイオネン型ボリマー(IP-3)

37.5質量部

メタノール

60質量部

2.5質量部

ジエチレングリコール

☆25m/m²をこの順に塗布し、それぞれ100°Cで5 分間乾燥して設けた以外は同様にして樹脂フィルム試料

7を作製した。

製において、導電性層の第1層目を下記塗布液組成物-12を塗布量20m1/m'となるように塗布し、更に 同じ面上に第2層目を下記塗布液組成物-13を塗布量☆ 【0252】

[樹脂フィルム試料7の作製] 樹脂フィルム試料2の作

(塗布液組成物-12)

75 76 化合物(14) 0.5質量部 アセトン 40質量部 酢酸エチル 50質量部 **ポイソプロピルアルコール** 10質量部 (塗布液組成物-13) 『ポリビニルアルコール(PVA(日本合成化学工業(株)製、商品名:ゴーセ ノールNH-26)) 0.1質量部 導電性材料 (IP-11) 0.15 質量部 サポニン (メルク (株) 製、界面活性剤) - 0.03質量部 架橋剤(グリオキザール) 0.025質量部 純水

メタノール

55質量部 40質量部

イソプロビルアルコール

〔樹脂フィルム試料8の作製〕 TACをコニカ (株) 製 の厚さ80μmのセルローストリアセテートフィルム (略称TAC、商品名:コニカTAC KC8UX)を 用いた以外は樹脂フィルム試料7と同様にして樹脂フィ ルム試料8を作製した。 ** *【0253】〔樹脂フィルム試料9の作製〕導電性層の 第1層目を下記塗布液組成物-14に代え、その塗布量 16m1/m²となるように塗布した以外は樹脂フィル ム試料7と同様にして樹脂フィルム試料9を作製した。 [0.254] mental modernment of the contraction of the contraction

(塗布液組成物-14)

ゼラチン

Table 1 質量部 Table 1 Table 1

セルロースジアセテート樹脂(商品名:アセテートフレークス)

L-AC、ダイセル化学工業(株)製) 0.7質量部

架橋剤(グリオキザール)

0.01質量部

氷酢酸

対策分別等 Paper Line To paper State State 2 質量部

メタノール

27質量部

68質量部

アセトン 純水

3 質量部

〔比較の樹脂フィルム試料10の作製〕導電性層を設け なかった以外は樹脂フィルム試料1と同様にして比較の 樹脂フィルム試料10を作製した。

【0255】 [比較の樹脂フィルム試料11の作製] 導 電性材料(IP-11)を除いた以外は樹脂フィルム試 料7と同様にして比較の樹脂フィルム試料11を作製し tc.

【0256】 [比較の樹脂フィルム試料12の作製] 導 電性層を設けなかった以外は樹脂フィルム試料8と同様 にして比較の樹脂フィルム試料12を作製した。 ※

※【0257】 [比較の樹脂フィルム試料13の作製] 導 電性材料 (アルミナソルAS-100) を除いた以外は 30 樹脂フィルム試料5と同様にして比較の樹脂フィルム試 料13を作製した。

【0258】 [樹脂フィルム試料14の作製] 導電性層 の第1層目を下記塗布液組成物-15に代え、その塗布 量23m1/m²となるように塗布した以外は樹脂フィー ルム試料2と同様にして樹脂フィルム試料14を作製し to a stranger of the second of

[0259]

(塗布液組成物-15)

は、100mmでは、10

平均粒径0.2 μm)

さ のるともの 三菱レイヨン (株) 製) 日本日本

300 A 1 4 1 4 4 4 6 7 5 **質量部**

月空九時間 メチルプロピレングリコール

型的设备器上型的现在。65**質量部**型表现了的表现。

20質量部

A これが 乳酸エチル 乳酸エチル

5 質量部

[樹脂フィルム試料15の作製]樹脂フィルム試料2の TACフィルムを下記の方法で作製したCAPフィルム (セルロースアセテートプロピオネートフィルム) に代★ ★えた以外は、同様にして樹脂フィルム15を作製した。 [0260]

(CAPフィルムの作製)

(ドープ液の調製)

CAP (原料:リンター、アセチル置換度2.00、

プロピオニル基置換度0.80)

160質量部

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)

ベンゾトリアゾール

1.9質量部

2%アセトン分散微粒子シリカ(商品名:アエロジル200V、

日本アエロジル(株)製)

0.1質量部

メチレンクロライド

770質量部

エタノール

65質量部

上記ドープ液を密閉容器に投入し、攪拌しながら溶解し てセルロースエステルドーブを調製し、絶対濾過精度 0.005mmのろ紙を用い、濾過流量3001/m² ・時、濾圧は1.0×10⁶Paでおこなった。

【0261】(流延及び乾燥)上記ドープ液をダイを通 して、ステンレスベルトの上に流延し、ステンレスベル トの温度を25℃に制御し、ウェブ側からは45℃の風 を10m/秒の風速で斜めにあて、ステンレスベルトが 下側になった部分では前半で40℃の風を10m/秒で 垂直に当てウェブ中の残留溶媒量25質量%になるまで 溶媒を蒸発して剥離した。千鳥状に配置したロール乾燥 機で60℃で乾燥し、続いて特開昭62-115035*20

* 号公報に記載されているようなテンター乾燥機にウェブ 10 を導入して幅保持しながら90℃~110℃で乾燥し tc.

【0262】最後に再びロール乾燥機で110℃~13 0℃で乾燥し、最終的に20℃に冷却して、巻き取り、 厚さ80μmのCAPフィルムを得た。

[0263] [樹脂フィルム試料16の作製] 樹脂フィ ルム試料2の作製において、導電性層側の第1層目を下 記塗布液組成物-16に代え、その塗布量20m1/m ²となるように塗布した以外は同様にして樹脂フィルム 試料16を作製した。

[0264]

(塗布液組成物-16)

導電性微粒子分散物 (IP-24の5%メタノール分散液、

平均粒径0.2μm)

10質量部

アクリル系水分散樹脂(ニカゾールY-8307B、

日本カーバイト(株)製)(35質量%)

0.8質量部

純水

40質量部 20質量部

メタノール

30質量部

アセトン

上記記載のようにして得られた樹脂フィルム試料 1~1 6の各々について下記に記載のようにして偏光板1~1 30 6を各々、作製した。

【0265】《偏光板試料1~16の作製》下記の工程 で、偏光子と樹脂フィルム試料1~16を各々、張り合 わせて偏光板を作製した。

【0266】(1) 18cm×5cmサイズの樹脂フィ ルム試料を塗工面を上にしてガラス板上に配置する。

【0267】(2)樹脂フィルム試料と同サイズの1軸 延伸されたポリビニルアルコール染色フィルムからなる 偏光子を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤 槽中に1~2秒間浸漬(偏光子の両面を)する。

[0268] (3) 上記の偏光子に付着した過剰の接着 剤を軽く取り除き、上記の樹脂フィルム試料上にのせ て、さらに上記と同一の試料フィルムの塗工面と接着剤 とが接するように次の樹脂フィルム試料を積層し配置す

【0269】(4)ハンドローラで上記で積層された偏 光子と保護フィルムとの積層物の端部から過剰の接着剤 及び気泡を取り除き貼り合わせる。ハンドローラの圧力 は約0.2~0.3MPa、ローラスピードは約2m/ 分とした。

[0270] (5) 80℃の乾燥器中に、試料を2分間 放置する。ととで、樹脂フィルム試料1、2、3、4、 5、6、10、12、13、14、15、16について は、樹脂フィルム試料をアルカリ液で鹼化処理し、親水 性化した後、導電性層の面と偏光子の面とをとPVA接 着剤を用いて貼合し、偏光板試料1、2、3、4、5、 6、10、12、13、14、15、16を作製し、ま た、樹脂フィルム試料7、8、9、11については、導 電性層が易接着性を有するため、鹸化処理はしないで、 導電性層の面と偏光子の面をPVA接着剤を用いて貼合 し、偏光板試料7、8、9、11を各々作製した。

[0271] 得られた偏光板試料1~16の各々につい て下記の評価を行った。

《表面比抵抗》偏光板試料1~16の各々を25℃、5 5%RHの条件にて24時間調湿し、川口電機株式会社 製テラオームメーターモデルVE-30を用いて測定し た。測定に用いた電極は、2本の電極(試料と接触する 部分が1cm×5cm)を間隔を1cmで平行に配置 し、該電極に試料を接触させて測定し、測定値を5倍に した値を表面比抵抗値Ω/cm²とした。尚、本発明に おいて、表面比抵抗とは導電性層表面の値を表し、導電 50 性層が複数存在する場合には、最表面の導電性層の測定

78

値を表面比抵抗値とする。

【0272】《カール度評価》偏光板試料を巾手方向35mm、長手方向1mmに裁断した試料を用いた。試料を25℃、55%RH雰囲気下で3日間放置し、カール度の測定をJIS-K7619-1988のA法に準じて行った。

【0273】《密着性評価》JIS K 5400に準拠した碁盤目試験を行った。具体的には塗布面上に1mm間隔で縦、横に11本の切れ目をいれ、1mm角の碁盤目を100個つくった。との上にセロハンテープを貼 10り付け、90度の角度で素早く剥がし、剥がれずに残った碁盤目の数をmとしm/100として表した。

【0274】《反射防止層の異物故障の数》塗膜の目視検査を行い、直径 100μ m~ 150μ m未満、直径 150μ m以上に見える突起状故障または窪み状故障を各々、 $1m^3$ あたりの個数で示した。

[0275]また、評価にあたって、直径 $100\mu m$ の 異物故障とは塗膜の基準面に対して塗膜表面の厚み変化 率が2μm (塗膜の厚み変化) / 100μm (基準面上 の距離)以上で塗膜の厚みが0.5μm以上変化した突 起状故障及び/または窪み状部分の範囲を略円形として 見たときの直径が100µmの故障であり、これは目視 で100μmの大きさの異物故障としている。同様に前 記の直径が150μmの故障を150μmの大きさの異 物故障としている。実際の異物故障検査では、前記の1 00 μmの大きさの異物故障と150 μmの大きさの異 物故障の見本を用意し、100μmの大きさの異物故障 の見本と150μmの大きさの異物故障の見本の中間の 大きさを有する異物故障を直径100~150μmの異 物としてカウントした。同様に150μmの大きさの異 物故障の見本に対し、これ以上の大きさの異物故障を1 50μm以上の異物としてカウントした。

【0276】また、異物故障の突起状或いは窪み状故障の断面の様子は光干渉式の表面粗さ計等で観察することが出来る。

【0277】《貼合面(偏光子と樹脂フィルムの界面)の泡、異物故障評価》偏光板試料作製時における、偏光子と樹脂フィルム試料との貼合時の界面の微細な泡、異物故障を目視で下記のようなランク評価を行った。

【0278】〇:泡、異物は全く無し

80

△:泡、異物がは少し認められた ×:泡、異物が著しく認められた

《プロテクトフィルム剥離後の帯電量測定、ゴミ付着テスト、液晶の異常表示テスト》偏光板試料 1~16の各々において、一方の面に、ポリエチレン/エチレン/酢酸ビニル共重合体二層押出成形フィルムからなる表面保護フィルム(プロテクトフィルムとも呼ぶ)を貼り付け、もう一方の面には、厚さ20μmのアクリル系粘着層を付設して、その表面をシリコーン系剥離剤で処理したポリエステルフィルムからなるセバレートフィルムで被覆保護した。

[0279] 得られた試料について、下記のように、帯電量、ゴミ付着テスト、液晶の異常表示テストを行った。

【0280】(プロテクトフィルム剥離後の帯電量測定)上記記載の各々の試料のプロテクトフィルムを急速に剥がし、剥離の際に偏光板の樹脂フィルム表面に発生した帯電量を帯電式電位測定器(商品名:KS-471型、春日電気社製)を用い、25℃、55%RHの条件のもとで測定した。

[0281] (液晶の異常表示テスト) 上記記載の各々の試料を液晶パネルに組み込んで印画像を作製し、次いで、プロテクトフィルムを剥離除去した後の液晶の異常表示(画像や文字のぼけ)を目視で観測した。上記記載のプロクテト剥離後の帯電量が大きいと液晶の異常表示が多い。

[0282] (ゴミ付着量)上記記載の各々の試料のセパレートフィルムを急速に剥離除去した後の偏光板のアクリル系粘着層表面のゴミの付着量を下記のようにランク評価した。

【0283】乾燥したタバコの灰をガラスシャーレに入れ、タバコの灰に上記のアクリル系粘着層表面を10秒間、高さ1cmまで近づけ、ゴミの付着を観察した。 【0284】

〇・・・ゴミ付着は全く見られなかった

△・・・ゴミ付着は少し認められた

×・・・ゴミ付着が著しく認められた

得られた結果を表1、表2に示す。

[0285]

40 【表1】

-	

		<u> </u>	導電性層		静電気特性					偏光板の特性					
	ا مرسا	****	構成	材料	表面比抵抗值(導電性層)			1	カール度	異物故障			A.	Ē	備考
※ 1	₩ 2	基材	1 / 福目	2 唐目	未処理	処理後 (鹸化処理)	≋ 3	₩ 4	4 1 /m	反射 ※ 5	防止層 ※6	※7	密着性	₩8	ina i
1	1	TAC1	†P — 24 DAC		1.2×10 ¹⁰	1 ×10 ¹⁰	0	50	8	3	2	0	0	なし	実施例
2	2	TAC1	P24 DAC	DAC	2 ×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁰	0	80	- 2	2	1	0	0	なし	実施例
3	3	TAC1	(2) DAC	DAC	1.7×10 ¹⁰	8×10 ⁹	0	60	- 2	2	0	0	0	なし	実施例
4	4	TAC1	Sπ02 S b N C	DAC	5 ×10 ⁹	3×10 ⁹	0	20	-4	1	٥	0	0	なし	実施例
5	5	TAC1	AS — 100 DAC	DAC	4×10 ¹⁰	8×10 ⁹	0	60	- 4	3	1	0	0	なし	実施例
6	6.	TACI	IP-3	DAC	7×10 ¹⁰	3×10 ¹⁰	0	60	-2	2	- 1	0	0	なし	実施例

※1:偏光板No.

※2:樹脂フィルムNo.

※3:ゴミの付着量

※4:プロテクトフィルム剝離後の帯電量(V)

※5:100~150μm未満

※6:150μm以上

※7:貼合面ランク評価

※8:液晶の異常表示

TAC1: JEDTAC KCSUF

TAC2: JETTAC KC8UX

NC: ニトロセルロース

[0286]

20【表2】

O U	4								_								
			the world for the	-4-4-16-1	静電気特性				偏光板の特性								
※1 ※2 基準		導電性層構成	KM #4	₩3				カール度	異物故障					備考			
		xx 2	æM •	2510	2500	1 暦目	2 暦目	未処理	処理後 (鹸化処理)	፠ 4	※ 5	1/m	及初的	业 磁 ※ 7	₩8	密着性	※9
7	7	TAC1	(14)	P V A IP-11	8×10 ⁹	未処理	0	20	4	0	0	0	0	なし	実施例		
8	8	TAC2	(14)	P V A IP11	8×10 ⁹	未処理	0	40	8	0	۵	0	0	なし	実施例		
9	9	TAC1	ゼラチン DAC	P V A IP-11	6×10 ⁹	未处理	0	20	4	0	0	0	0	なし	実施例		
10	10	TACI	_	-	>1014	>10 ¹⁴	×	2000	60	18	7	×	0	多い	比較例		
11	11	TAGI	(14)	PVA	>1014	未処理	×	1200	8	10	6	×	0	多い	比較例		
12	12	TACI	_	_	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	×	2200	55	20	8	×	0	多い	比較例		
13	13	TAC1	DAC	DAC	>10 ¹⁴	> 1014	×	1500	-4	17	5	х	0	多い	比較例		
14	14	TACI	IPー24 アクリル樹脂	DAC	6×10 ⁹	4×10 ¹⁰	0	30	8	1	2	0	0	なし	実施例		
15	15	CAP	IP-24 DAC	DAC	2 ×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁰	0	80	-6	1	1	0	0	なし	実施例		
16	16	TAC1	IP-24 アクリル樹脂	DAC	6×10 ⁸	5×10 ⁹	0	20	4	1	1	0	0	<u> </u>	実施例		

※1:偏光板No.

※2:樹脂フィルムNo.

※3:表面比抵抗値(導電性層)

※4:ゴミの付着量

※5:プロテクトフィルム剥離後の帯電量(V)

※6:100~150μm未満

滚7:150μm以上

※8:貼含面ランク評価

※9:液晶の異常表示。 NC:ニトロセルロース

TAC1: == TACKC8UF

TAC2: JEDTACKC8UX

【0287】表1、表2から、比較に比べて、本発明の 試料は、ゴミの付着量、カール度、異物故障の数等が各 々、少なく、プロテクトフィルムを剥離除去した後の帯

電量が少ないので液晶の異常表示 (画像や文字などがぼけることを意味する)が皆無であり、且つ、樹脂フィルムと偏光子との密着性が良好であることが明らかであ

[0288]

[発明の効果] 本発明により、ゴミの付着量、カール度、泡、異物故障等が少なく、プロテクトフィルムを剥離除去した後の帯電量が少ないので液晶の異常表示が皆無であり、且つ、偏光子との密着性が良好な樹脂フィルム及びそれを用いた偏光板を提供することが出来た。

る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコート' (参考)
G02B 1/11		C O 9 D 5/24	5 G 3 O 7
5/30		101/08	
// C O 9 D 5/24		129/04	
101/08		133/00	
129/04		189/00	
133/00		201/00	
189/00		C08L 1:12	
201/00		G 0 2 B 1/10	A
C08L 1:12			Z

Fターム(参考) 2H049 BA02 BB43 BB49 BB62 BB65

2K009 AA02 CC14 CC38 EE03 EE05

4F006 AA02 AB16 AB20 AB24 AB32

BA07 BA14 CA05

4F100 AA20E AH02A AH02B AH02C

AH02E AH06A AH06B AH06C

AH08B AH08C AJ01D AJ06D

AJ06E AK08E AK25E AR00A

AROOB AROOC AROOE BA05

BA07 BA10A BA10E CC02B

CC02C GB41 JA20E JG01

JG01E JG04E JL04E JN10

JN30A JN30B JN30C YY00E

4J038 BA041 BA191 CC001 CC021

CE021 CF011 CG011 CG081

CG141 CG171 DJ011 GA06

GA08 GA09 GA12 GA13 GA16

KA12 NA01 NA05 NA12 NA20

5G307 GA02 GA05 GC02

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A resin film which has an antireflection layer on one field, and has a conductive layer which contains a conductive material on another field, and is characterized by surface resistivity of this conductive layer being below 10¹¹ omega / ** (25 **, 55%RH).

[Claim 2]The resin film according to claim 1, wherein a conductive material contains an ionic polymer compound as the main ingredients.

[Claim 3]The resin film according to claim 2, wherein an ionic polymer compound is the 4th class ammonium cation polymer which has molecular bridges.

[Claim 4]The resin film according to claim 3, wherein the 4th class ammonium cation polymer does not contain a chloride ion.

[Claim 5]A conductive material as elementary composition which constitutes this conductive material Sn, Ti, The resin film according to claim 1 which contains at least one element chosen from In, aluminum, Zn, Si, Mg, Ba, Mo, and a group that consists of W and V as the main ingredients, and is characterized by volume resistivity of said conductive material being below 10⁷ omega-cm (25 **, 55%RH).

[Claim 6]A resin film given in any 1 paragraph of Claims 1-5, wherein a conductive layer contains cellulose ester system resin or acrylic resin.

[Claim 7]A resin film given in any 1 paragraph of Claims 1-6, wherein a conductive layer has a layer containing cellulose ester system resin.

[Claim 8]A resin film given in any 1 paragraph of Claims 1-7 containing a with a 0.01-micrometer or more mean particle diameter [10 micrometer or less] particle.

[Claim 9]A resin film given in any 1 paragraph of Claims 1-8 adjusting the degree of curl (23 **, 55%RH) to less than more than -10 10.

[Claim 10]A resin film given in any 1 paragraph of Claims 1-9, wherein a conductive layer has a layer (2) containing at least one sort and cellulose ester of a layer (1) containing a hydrophilic high molecular compound (a), gelatin, or a gelatin derivative.

[Claim 11]A conductive layer is a following general formula. [1]orA resin film given in any 1

paragraph of Claims 1-9 containing a high molecular compound which has -COOM basis expressed with [2].

[The repeating unit and B which, as for A, a vinyl monomer polymerizes and generates express a hydrogen atom, -CO-OM, or -CO-R among a formula, M expresses a hydrogen atom or a cation, and B is a hydrogen atom at the time of z= 0. R expresses -O-R' or -N (R') (R"), and R' here An alkyl group, Nonmetallic atoms required to form heterocycle are expressed in collaboration with an aralkyl group, an aryl group, heterocyclic residue, or R ", In collaboration with a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or R', R " of nonmetallic atoms required to form heterocycle are expressed, R_1 and R_2 express a hydrogen atom or a low-grade alkyl group respectively, X expresses -CO-O- or -O-CO- and R_3 expresses a halogenation alkyl group or a halogenation alkyloxy alkyl group, m, p, q, r, x, y, and z are values which show mol % of each monomer respectively, respectively, 0-60p, q, r, x, y, and z are 0-100 respectively, and m and x are m+p+q+r=100 and x+y+z=100.] [Claim 12]The resin film according to claim 10 or 11, wherein a hydrophilic high molecular

[Claim 12] The resin film according to claim 10 or 11, wherein a hydrophilic high molecular compound (a) is a polyvinyl alcohol derivative, a hydrophilic cellulosic, or naturally-ocurring polymers.

[Claim 13]A resin film given in any 1 paragraph of Claims 1-12, wherein a resin film contains cellulose ester.

[Claim 14]A polarizing plate using a resin film of a description for any 1 paragraph of Claims 1-13.

[Claim 15]A polarizing plate having pasted a resin film of a description together after saponification treatment and with light polarizer in any 1 paragraph of Claims 1-13, and being produced.

[Claim 16] The polarizing plate according to claim 14 or 15 which having pasted together a side and light polarizer which provided a conductive layer of a resin film, and producing. [Claim 17] The polarizing plate according to claim 16, wherein light polarizer has polyvinyl alcohol system resin.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the polarizing plate which used the resin film and said resin film.

[0002]

[Description of the Prior Art]The polarizing plate which pasted the cellulose triacetate film together to the light polarizer of the polyvinyl alcohol film (PVA film) by which dyeing uniaxial stretching was carried out as a protective film, It is used widely [it is large and] as a liquid crystal display element on high definition display objects, such as a navigator of indicators, such as a personal computer, a liquid crystal television and a calculator, electric appliances, a clock, and a car.

[0003]In the case of the cellulose triacetate film currently most widely used as a protective film, lye performs surface saponification processing beforehand, and it laminates with polyvinyl alcohol system adhesives etc. after an appropriate time, and is considered as the polarization film. However, in order that the above-mentioned alkali treatment may use high concentration lye, there is a possibility of lowering quality -- it not being desirable on environmental protection on work safe again, and also the bleed out of a plasticizer and Hayes becoming high by alkali treatment. Since the effect will be reduced by alkali treatment if antistatic finish, hard court processing, acid-resisting processing, etc. process functional grant before alkali treatment, functional grant of a protective film has a problem of being limited after alkali treatment.

[0004]On the other hand, to JP,H6-94915,A, 6-118232, and 7-333436, production of the protective film for polarizing plates which does not need to perform alkali treatment is indicated. That is, they are light polarizer and a method of providing the layer containing a hydrophilic high molecular compound of a certain kind in the field to paste up. However, surface resistivity was high, garbage, the end powder of the film, etc. adhered to the protective film surface easily tinged [the protective film for polarizing plates / tend] with static electricity in the polarizing plate manufacturing process, and this might spoil visibility

as foreign matter defects at the time of light polarizer and *******.

[0005]When pasting together with light polarizer using polyvinyl alcohol system adhesives, in both interfaces, it turned out that it is generated by the detailed bubble, and it becomes detailed foreign matter-like failure and appears in a pasting side. While these defects spoiled visibility dramatically, in the polarizing plate manufacturing process, it turned out that yield is dropped remarkably. It is big SUBJECT to improve these and solution of the SUBJECT was demanded.

[0000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]It is that adhesion with light polarizer provides a good resin film, its manufacturing method, and the polarizing plate using it that there are little coating weight of garbage, degree of curl, bubble, foreign matter failure, etc., and there is no abnormality display of a liquid crystal as for the purpose of this invention.

[0007]

[Means for Solving the Problem]The purpose of describing this invention above was attained by the following items 1-17.

[0008]1. On the other hand, resin film which has an antireflection layer on a field, and has a conductive layer which contains a conductive material on another field, and is characterized by surface resistivity of this conductive layer being below 10¹¹ omega / ** (25 **, 55%RH). [0009]2. Resin film given in said 1, wherein conductive material contains ionic polymer compound as the main ingredients.

[0010]3. Resin film given in said 2, wherein ionic polymer compound is the 4th class ammonium cation polymer which has molecular bridges.

[0011]A resin film given in said 3, wherein the 4.4th class ammonium cation polymer does not contain a chloride ion.

[0012]A conductive material as elementary composition which constitutes this conductive material 5. Sn, At least one element chosen from Ti, In, aluminum, Zn, Si, Mg, Ba, Mo, and a group that consists of W and V is contained as the main ingredients, And a resin film given in said 1, wherein volume resistivity of said conductive material is below 10⁷ omegacm (25 **, 55%RH).

[0013]6. Resin film given in said any 1 paragraph of 1-5, wherein conductive layer contains cellulose ester system resin or acrylic resin.

[0014]7. Resin film given in said any 1 paragraph of 1-6, wherein conductive layer has layer containing cellulose ester system resin.

[0015]8. Resin film given in said any 1 paragraph containing with a 0.01-micrometer or more mean particle diameter [10-micrometer or less] particle of 1-7.

[0016]9. Resin film given in said any 1 paragraph of 1-8 adjusting the degree of curl (23 **, 55%RH) to less than more than -10 10.

[0017]10. A resin film given in said any 1 paragraph of 1-9, wherein a conductive layer has a layer (2) containing at least one sort and cellulose ester of a layer (1) containing a

hydrophilic high molecular compound (a), gelatin, or a gelatin derivative.

[0018]11. A conductive layer is said general formula. [1]orA resin film given in said any 1 paragraph containing a high molecular compound which has -COOM basis expressed with [2] of 1-9.

[0019]12. A resin film given in said 10 or 11, wherein a hydrophilic high molecular compound (a) is a polyvinyl alcohol derivative, a hydrophilic cellulosic, or naturally-ocurring polymers.

[0020]13. A resin film given in said any 1 paragraph of 1-12, wherein a resin film contains cellulose ester.

[0021]14. A polarizing plate using a resin film of a description for said any 1 paragraph of 1-13.

[0022]15. A polarizing plate having pasted a resin film of a description together after saponification treatment and with light polarizer in said any 1 paragraph of 1-13, and being produced.

[0023]16. A polarizing plate given in said 14 or 15 which having pasted together a side and light polarizer which provided a conductive layer of a resin film, and producing.

[0024]17. A polarizing plate given in said 16, wherein light polarizer has polyvinyl alcohol system resin.

[0025]Hereafter, this invention is explained in detail. Although various antireflection layers are painted on a resin film conventionally used for publicly known polarizing plate production, With 1 micrometer or less, extremely, the aforementioned antireflection layer (it is also called an AR layer) is a thin film, and total thickness a spreading type antireflection layer, In an application process, while repeating many carrying rolls and adhesion exfoliation, static electricity will be accumulated in a resin film (charged), foreign matters, such as garbage, adhere on a field, and a coating film of a foreign matter portion will be a pinhole, or will be missing, and will spoil quality. Since coating liquid causes disorder on a field, it was easy to spoil a production yield by electrification since it becomes application unevenness failure and appears, and it was applied to the outermost surface of a display from usage, these failures were conspicuous and there were problems -- it is easy to spoil visibility.

[0026]Then, there are little adhesion of garbage and foreign matter failure, and adhesion with light polarizer improves, And a result in which this invention persons examined variously a polarizing plate also with few abnormality displays of a liquid crystal since there was little electrical quantity-proof [exfoliation], Have an antireflection layer on one field and it has a conductive layer which contains a conductive material on another field, And surface resistivity of the outermost superficial layer of a resin film of a side which has surface resistivity of this conductive layer or said conductive layer is 10^{11} omega /** (25 **). When a resin film which is below 55%RH was developed and a polarizing plate using said resin film was used, that various problems of the above-mentioned description are solvable, and in order to provide a conductive layer in one field and to provide an antireflection layer in

another field further, it turned out that there is an advantage of improvement in productivity by continuation spreading.

[0027]A resin film concerning this invention is explained. As a resin film concerning this invention, a cellulose ester film, a polycarbonate film, polyester film, a polyacrylate film, etc. are used preferably, for example.

[0028]It is preferred that light transmission of a viewpoint of raising a luminosity of a liquid crystal display to a resin film is not less than 85%.

[0029]In this invention, measurement of light transmission was measured on wavelength of 500 nm using MPS-2000 by Shimadzu Corp.

[0030]The range of 70000-300000 is desirable still more preferred, and number average molecular weights of resin used for film production of a resin film concerning this invention from a viewpoint of giving mechanical strength sufficient at the time of molding are 80000-200000.

[0031]A conductive layer concerning this invention is explained. From a viewpoint of acquiring an effect of a description to this invention, being adjusted to below 10¹¹ omega/** (25 **, 55%RH) surface specific resistance of a conductive layer concerning this invention desirable still more preferably, It is below 10¹⁰ omega / ** (25 **, 55%RH), and is below 10⁹ omega / ** (25 **, 55%RH) especially preferably.

[0032]Although details of measurement here of surface resistivity were indicated in working example, they controlled the humidity of a sample on condition of 25 ** and 55%RH for 24 hours, and measured it using Kawaguchi electrical machinery incorporated company make teraohm meter model VE-30.

[0033]When other layers are further provided on a conductive layer concerning this invention, or when processing of prevention from curl, etc. is performed on a conductive layer, measurement of surface resistivity defines substantially surface resistivity in the outermost superficial layer of a side in which a conductive layer is provided as surface resistivity of a conductive layer.

[0034]In order to adjust surface resistivity of a conductive layer concerning this invention to the range of the above-mentioned description, a conductive material as shown below is used preferably.

[0035]Here, a conductive material concerning this invention is explained. As a conductive material concerning this invention, an ionic polymer compound, a metallic oxide, etc. are used preferably.

[0036]As an ionic polymer compound, JP,49-23828,B, 49-23827, An anionic high molecular compound which is seen by 47-28937; JP,55-734,B, JP,50-54672,A, JP,59-14735,B, 57-18175, . As [see / 57-18176, 57-56059, etc.] lonene type polymer which has a dissociable group in a main chain; JP,53-13223,B, 57-15376, JP,53-45231,B, 55-145783, 55-65950, 55-67746, 57-11342, Cationic pendant type polymer; etc. which have a cationic dissociable group in 57-19735, JP,58-56858,B, JP,61-27853,A, and a side chain that is seen by the 62-

9346 can be mentioned.

[0037]As an especially desirable ionic polymer compound, it is an account general formula of following. [3]It reaches. [3a]**Polymer which has a unit of structure of [3b] is mentioned. [0038]

[Formula 2]

一般式〔3〕

$$\frac{-\left(\begin{matrix} c_{H} - c_{L} \\ c_{H} - c_{L} \end{matrix}\right) - \left(\begin{matrix} c_{H} - c_{L} \\ c_{H} \end{matrix}\right)}{\left(\begin{matrix} c_{H} - c_{L} \end{matrix}\right) - \left(\begin{matrix} c_{H} - c_{L} \end{matrix}\right) - \left(\begin{matrix} c_{H} - c_{L} \end{matrix}\right)}$$

R₁: 水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ハロ ゲン原子、 — CH₂COO M⁺

Y: -coo⁻M⁺ ,水素原子

L: -con+-, -coo-, -co-, -o-

J: C1~12のアルキレン基、アリーレン基

$$Q: -o^{-}M^{+}, -so_{3}^{-}M^{+}, -o^{-}P^{-}(-o^{-}M^{+})_{2}, -coo^{-}M^{+}$$

$$-\stackrel{R_{2}}{\stackrel{R_{2}'}{\stackrel{R_{2}'}{\stackrel{R_{2}'}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}{\stackrel{R_{2}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel{R_{2}}}{\stackrel$$

M:水素原子、カチオン(例えばアルカリ金属、 特にNa,Ca)

R₂,R'₂,R"₂: 炭素数1~4のアルキル基

p,q:0,1

X⁻:アニオン(ハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、 カルボン酸アニオンなど)

[0039]

[Formula 3]

[0040]The alkyl group which is not replaced [the substitution of the carbon numbers 1-4 or] may be expressed, $\rm R_3$, $\rm R_4$ and/or $\rm R_5$, and $\rm R_6$ may join together, and $\rm R_{3in\,formula}$, $\rm R_4$, $\rm R_5$, and $\rm R_6$ may form nitrogen-containing heterocycles, such as a piperazine. A, B, and D, respectively The alkylene group which is not replaced [the substitution of the carbon numbers 2-10, or], Allylene group, alkenylene group, arylene alkylene group, and - $\rm R_7COR_8^-$, $\rm -R_9COOR_{10}OCOR_{11}^-$, $\rm -R_{12}OCR_{13}COOR_{14}^-$, -Express $\rm R_{15}^-$ (OR $_{16}^-$) $\rm _m^-$, - $\rm R_{17}CONHR_{18}NHCOR_{19}^-$, -R $_{20}OCONHR_{21}NHCOR_{22}^-$, or -R $_{25}NHCONHR_{24}NHCONHR_{25}^-$. $\rm R_{7}$, R $_{8}$, R $_{9}$, R $_{11}$, R $_{12}$, R $_{14}$, R $_{15}$, R $_{16}$, R $_{17}$, R $_{19}$, R $_{20}$, R $_{22}$, R $_{23}$ and R $_{25}$ An alkylene group, R $_{10}$, R $_{13}$, The connecting group and m as which R $_{18}$, R $_{21}$, and R $_{24}$ are chosen from the alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, an allylene group, an arylene alkylene group, and an alkylene allylene group, respectively express the positive integer of 1-4, and X $^-$ expresses an anion.

[0041]However, when A is an alkylene group, a hydroxy alkylene group, or an arylene alkylene group, it is preferred that B is not an alkylene group, a hydroxyl alkylene group, or an arylene alkylene group.

[0042]E expresses a basis chosen from a mere joint hand, -NHCOR $_{26}$ CONH-, or D. R $_{26}$ expresses an alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, an allylene group, an arylene alkylene group, or an alkylene group.

 $[0043]Z_1$ and Z_2 express a nonmetal atom group (**N⁺ [X $\bar{}$] - it may connect with E in a form of the becoming 4th class salt) required for both -N=C-bases to form 5 members or six membered-rings.

[0044]n expresses an integer of 5-300. Especially, especially the 4th class ammonium cation polymer that has molecular bridges is preferred, the 4th class ammonium cation polymer which has molecular bridges from a viewpoint of environment safety, such as occurrence prevention of dioxin, excluding a chloride ion is especially preferred, and it is used.

[0045]Although an example of an ionic polymer compound concerning this invention is

given to below, this invention is not limited to these.

[0046]

[0047]

[Formula 5]

IP-7

$$CH_2 - CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_2 - CH_3 - C$$

[0048]

[Formula 6] IP-10

$$x:y:z=50:4:46$$

[0049] [Formula 7] IP-13 CH_2-CH_{m} CH_2

[0050] [Formula 8]

[0051] [Formula 9]

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} - \stackrel{\text{C}}{\text{C}} \stackrel{\text{C}}{\rightarrow}_{x} \\ \text{COO-CH}_{2} \\ \text{COO-CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{5} \\ \text{CH}_{5$$

IP-21

[0052]

[Formula 10]

$$\begin{array}{c} \text{IP-23} \\ \begin{array}{c} +\text{CH}_2-\text{CH} \\ \end{array} \begin{array}{c} +\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{COONa} \end{array}$$

[0053]This may be independently used for the ionic polymer compound concerning this invention, or may be used for it combining several kinds of ionic polymer compounds. The content in the resin film of the ionic polymer compound concerning this invention is 0.005g and 2.0 g/m² is 0.01g-1.0g/m² desirable especially preferably.

[0054] As elementary composition which constitutes a conductive material, Sn, Ti, In, aluminum, At least one element chosen from Zn, Si, Mg, Ba, Mo, and a group that consists of W and V is contained as the main ingredients, and a conductive material whose volume resistivity is below 10⁷ omega-cm is used preferably.

[0055]As said conductive material, a metallic oxide, a multiple oxide, etc. which have the above-mentioned element are mentioned.

[0056]Especially as an example of a metallic oxide, ZnO, TiO2, and SnO2 are preferred. To ZnO, addition of Sb, Nb, a halogen, etc. is effective as an example containing a heteroatom

to addition of Nb, Ta, etc., and SnO₂ to addition of aluminum, In, etc., and TiO₂, for example. Although an addition of these heteroatoms has preferred 0.01-mol % - 25-mol%

[0057]As volume resistivity of metal oxide powder which has such conductivity, Below

of range, 0.1-mol % - 15-mol% of especially the range is preferred.

10⁷ omegacm preferably desirable especially, It is below 10⁵ omegacm, and as primary particle diameter, 10 nm - 0.2 micrometer are preferred, and it is preferred that a granular material which has a specific structure where major axes of higher order structure are 30 nm - 6 micrometers is included in a conductive layer 0.01% - 20% or less with a volume fraction.

[0058]In order to show antistatic effect with a sufficient conductive layer concerning a resin film of this invention and to hold sufficient easy adhesiveness, 20% - 300% of quantity of a conductive material to at least one sort and cellulose ester of a hydrophilic high molecular compound (a), gelatin, or a gelatin derivative is desirable, and is more desirable. [30% - 200% of]

[0059]In this invention, particles which may add particles in a conductive layer, for example, contain silica, colloidal silica, alumina, alumina sol, kaolin, talc, mica, calcium carbonate, etc. as a constituent can be raised.

[0060]As for mean particle diameter of particles of the above-mentioned description, 0.01 micrometer - 10 micrometers are preferred, and, as for 0.1 copy - five copies, 0.05 copy - ten copies are [0.01 micrometer - 5 micrometers, and addition] desirable especially preferred more preferably to solid content in paint at a mass ratio.

[0061]A cellulose ester system resin film and acrylic resin are preferably used using a conductive material of the above-mentioned description as a way stage which adjusts surface resistivity of a conductive layer to a numerical value range of this invention. [0062]As cellulose ester system resin, for example Cellulose diacetate, Cellulosics, such as cellulose triacetate, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butylate, cellulose acetate phthalate, or nitrocellulose, are mentioned.

[0063]As acrylic resin, for example The AKURI pets MD and VH. MF, V (made by Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), the high pearl M-4003, M-4005, M-4006, M-4202, M-5000, M-5001, M-4501 (made by Neagari Industries), Diagram knurl BR-50, BR-52, BR-53, BR-60, BR-64, BR-73, BR-75, BR-77, BR-79, BR-80, BR-82, BR-83, BR-85, BR-87, BR-88, BR-90, BR-93, BR-95, BR-100, An acrylic and an methacrylic system monomer of BR-101, BR-102, BR-105, BR-106, BR-107, BR-108, BR-112, BR-113, BR-115, BR-116, BR-117, and BR-118 grade (made by Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) are used as a raw material. Various homopolymers, a copolymer, etc. which were manufactured are used preferably. [0064]To a conductive layer concerning this invention, light polarizer and/. Or in order to give an easy adhesiveness function to other composition layers etc. For example, a layer (1) in which a conductive layer contains at least one sort of a hydrophilic high molecular compound (a), Or a thing in which it is preferred having a layer (2) containing at least one sort and cellulose ester of gelatin or a gelatin derivative and for which a conductive material is contained in an aforementioned layer (1) or a layer (2) is preferred.

[0065]As a hydrophilic high molecular compound (a) concerning this invention, preferably, a hydrophilic cellulosic (for example, methyl cellulose and carboxymethyl cellulose.) Polyvinyl alcohol derivatives, such as hydroxycellulose. for example, polyvinyl alcohol and a vinyl

acetate vinyl alcohol copolymer. A polyvinyl acetal, a polyvinyl formal, pòlyvinyl benzal, etc., A naturally-ocurring-polymers compound (for example, gelatin, casein, gum arabic, etc.), Although hydrophilic polyester derivatives (for example, polyethylene terephthalate sulfonated selectively), hydrophilic polyvinyl derivatives (for example, Polly N-vinyl pyrrolidone, polyacrylamide, polyvinyl indazole, a polyvinyl pyrazole, etc.), etc. are mentioned, Especially, a hydrophilic cellulosic, a polyvinyl alcohol derivative, a naturally-ocurring-polymers compound, etc. are used still more preferably. Of course, the abovementioned derivative can be independent, or can be used together two or more sorts, and can be used.

[0066]As cellulose ester, cellulose triacetate, cellulose diacetate, cellulose acetate propionate, or cellulose acetate butylate is used preferably.

[0067]A general formula of the above-mentioned description as a means to give said easily-adhesive function although it is preferred to have a polarizing plate composition layer of various materials (for example, light polarizer etc.) or others and the function to ******, at the time of polarizing plate production, or to have an easy-bonding layer further as for a conductive layer concerning this invention [1]orlt is mentioned as a means with preferred making at least one sort of -COOM basis content high molecular compound expressed with [2], a hydrophilic high molecular compound (a) of the above-mentioned description, gelatin, or a gelatin derivative contain.

[0068]A general formula of the above-mentioned description [1]It reaches. As a vinyl monomer which generates a repeating unit expressed with A in [2], For example, styrene, a nitro group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a chloromethyl group, Styrene replaced by a low-grade alkyl group (that it is low-grade expresses 1-5 carbon atoms) etc., Vinylmethyl ether, vinylethyl ether, vinylchloroethyl ether, Vinyl acetate, chlorovinyl acetate, vinyl propionate, acrylic acid, Alkyl ester of unsaturated acid, such as methacrylic acid or itaconic acid, acrylic acid, or methacrylic acid (the carbon numbers 1-5 this alkyl group) An alkyl group replaced by unsubstituted alkyl group or chlorine atom, a phenyl group, etc., phenyl ester (this phenyl group -- an unsubstituted phenyl group or a chlorine atom.) of acrylic acid or methacrylic acid A phenyl group, acrylonitrile, VCM/PVC which were replaced by a phenyl group etc., An alkyl group or chlorine of a vinylidene chloride, ethylene, acrylamide, and the carbon numbers 1-5, Styrene, vinyl acetate, vinylmethyl ether, alkyl acrylate which there are acrylamide, vinyl alcohol, KURISHIJIRU acrylate, an acrolein, etc. which were replaced by a phenyl group etc., and have styrene and a substituent preferably, Acrylonitrile etc. are mentioned.

[0069]As an alkyl group expressed with R', a thing of the carbon numbers 1-24 may be preferred, and any of a straight chained alkyl group, a branched alkyl group, and a cycloalkyl group may be sufficient, and this alkyl group may have a substituent.

[0070]As the aforementioned substituent, they are hydroxyl, a hydroxy carbonyl group, a - COOM' (M' expresses cation) basis, etc., A halogenation alkyl group of the carbon numbers 2-18 or a halogenation alkyloxy alkyl group of the carbon numbers 2-18 replaced with a

halogen atom like especially a fluorine atom is preferably used from a viewpoint of adhesive improvement. The numbers of halogen atoms replaced by this halogenation alkyl group and this halogenation alkyloxy alkyl group are 1-37 desirably. This halogenation alkyl group, a halogenation alkyloxy alkyl group, and a general formula [2]A halogenation alkyloxy alkyl group which inner R_3 expresses are following general

formulas preferably. It is shown by [A].

[0071]

[Formula 11] 一般式 [A]

 $[0072]R_4$, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} among a formula respectively, A hydrogen atom or a fluorine atom is expressed, n expresses an integer of 1-12, when n2 is 0 and 0 and n2 are 1 n1, n1 is 2 or 3, n2 is 0 or 1 and n3 expresses an integer of 1-17. However, n1+n3 are 1-17. R_4 is a general formula. [A]When it is in two or more, each may be the same and may differ. R_5 , R_6 , and R_7 are general formulas similarly, respectively. [A]When more than one are in inside, each may be the same and may differ.

[0073]Said general formula [1]And a general formula It is said general formula preferably [when R' is the above halogenation alkyl groups or a halogenation alkyloxy alkyl group in [2]]. [1]Inner R is -O-R'.

[0074]As heterocycle formed at heterocycle which R' expresses or R', and R ", Heterocycle of saturation containing an oxygen atom, a sulfur atom, or a nitrogen atom or an unsaturation is preferred, For example, heterocycle chosen from heterocycles, such as an aziridine, pyrrole, pyrrolidine, a pyrazole, imidazole, imidazoline, triazole, piperidine, a piperazine, oxazine, morpholine, and thiazine, is mentioned.

[0075]As a cation which M expresses, ammonium ion, sodium ion, potassium ion, a lithium ion, etc. are mentioned, for example.

[0076]The above-mentioned general formula [1]orThat -COOM basis content high molecular compound shown by [2] is independent, or the above-mentioned general formula which may use two or more sorts together, and may use, and starts this invention [1]orAs a molecular weight of -COOM basis content high molecular compound shown by [2], a thing about [about 500 to 500,000 (weight average molecular weight)] an average molecular weight is used preferably.

[0077]The following, a general formula [1]orAlthough an example of -COOM basis content high molecular compound shown by [2] is given, this invention is not limited to these. [0078]

[Formula 12]

例示化合物

(2)
$$\frac{(CH_2 - CH)_m}{(CH_2 - CH)_m} \frac{(CH_2 - CH)_p}{(CH_3 - CH)_p} \frac{(CH_3 - CH)_p}{(CH_3 -$$

(3)
$$-(CH_2-CH)_m$$
 $-(CH_2-CH)_p$ $-(CH_2-CH)_q$ $-(CH_2-CH)_q$

(4)
$$\frac{\text{CH}_2 - \text{CH}_{1m}}{\text{CH}_{2m}} \frac{\text{CH}_{2m}}{\text{CH}_{2m}} \frac{$$

[0079]

[Formula 13]

(5)
$$-(CH_2-CH)_m + (CH-CH)_p + (CH-CH)_q + (CH-CH)_q$$

(6)
$$-\langle cH_2 - cH_3 \rangle_m - \langle cH_2 - cH_3 \rangle_p - \langle cH_3 - cH_3 - cH_3 \rangle_p - \langle cH_3 - cH_3 - cH_3 - cH_3 \rangle_p - \langle cH_3 - cH_3 - cH_3 - cH_3 - cH_3 - cH_3 \rangle_p - \langle cH_3 - c$$

(7)
$$\frac{(CH - CH_2)_x}{(CH - CH_2)_x} \frac{(CH - CH_2)_y}{(CH - CH_2)_y} \frac{(CH - CH_2)_z}{(CH - CH_2)_z}$$

O O O O
H Na $\frac{(CH_2)_4}{(CF_2)_4}$
H (x=10, y=60, z=30)

[0800]

[Formula 14]

(9)
$$-(cH_2-cH)_m$$
 $-(cH_2-cH)_p$ $-(cH_2-cH)_q$ $-(cH_2-cH)_m$ $-(cH_2-cH)_p$ $-(cH_2-cH)_q$ $-(cH_2-cH)_q$

(10)
$$\frac{\text{CH}_2 - \text{CH}_m}{\text{CH}_2} + \frac{\text{CH}_p}{\text{CH}_m} + \frac{\text{CH}_p}{\text{CH}_p} + \frac{\text{CH}_q}{\text{CH}_q} + \frac{\text{C$$

(11)
$$\frac{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}_3} + \frac{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}_3} + \frac{\text{CH}_3 - \text{CH}_3}{\text{$$

(12)
$$-(cH_2-cH)_m$$
 $(cH_2-cH)_p$ $(cH_2-cH)_q$ $(cH_2-cH)_q$ $(cH_3-cH)_p$ $(cH_3-cH)_q$ $(cH_3-cH)_p$ $(cH_3-cH)_q$ $(cH_3-cH$

[0081] [Formula 15]

*

(13)
$$\frac{\text{CH}_2 - \text{CH}_{m}}{\text{CH}_{m}} \frac{\text{CH}_{p}}{\text{CH}_{p}} \frac{\text{CH}_{p}}{\text{CH}_{p}} \frac{\text{CH}_{q1}}{\text{CH}_{q1}} \frac{\text{CH}_{q1}}{\text{CH}_{q2}} \frac{\text{CH}_{q2}}{\text{CH}_{q2}}$$
 $\stackrel{\text{CH}_2}{\text{CH}_2} = 0$
 $\stackrel{\text{CH}_2}{\text{$

(14)
$$-(CH_2-CH)_m$$
 $(CH_2-CH)_q$ $(CH_2-CH)_r$ $(CH_2-CH)_q$ $(CH_3-CH)_q$ $(CH_3-CH$

[0082]

[Formula 16]

(17)
$$-(cH_2-cH_{pm}-$$

(19)
$$-(CH_2-CH_2)_x - (CH_2-CH_2)_y - (CH_2-CH_2)_z$$

 $C=0$ $C=0$ $C=0$
O O O O
H Na CH_2
 $(CF_2)_6$
H (x=10, y=60, z=30)

[0083]As an example of the easy-bonding layer preferably used for this invention, - It is a thing containing the layer containing the high molecular compound which has a COOM (M expresses hydrogen atom or cation) basis, A desirable mode provides the layer which provides the layer containing the high molecular compound which has -COOM basis, makes it adjoin, and contains a hydrophilic high molecular compound in the side on which the conductive layer by the side of a resin film is painted as a main ingredient at the polarization film side. As a high molecular compound which has -COOM basis here, it is a general formula of the above-mentioned description for example. [1]or-COOM basis content high molecular compound expressed with [2], the vinyl acetate maleic acid copolymer which has a styrene maleic acid copolymer which has -COOM basis, and -COOM basis, The vinyl acetate maleic acid copolymer which is a vinyl acetate maleic acid-maleic anhydride copolymer etc. and has especially -COOM basis is preferred.

[0084]It is good in it being independent, or two or more sorts of such high molecular compounds being used together, and being used, and it being about 500 to 500,000 thing as desirable weight average molecular weight. - Especially as for a desirable example of a high molecular compound which has a COOM basis, a thing JP,H6-094915,A and given in 7-333436 is used preferably.

[0085]Blocking prevention processing can also be applied to a resin film of this invention, and it is useful to give the ease of handling of a resin film.

[0086]In order to improve adhesion in the case of adhesion to these easy-bonding layers and to keep a defect from arising after pasting, it is effective to carry out surface roughening. In a resin film of this invention, when [of an antireflection layer or an anti-glare

layer] sticking a protective film film upwards further, it is preferred that surface roughening of the outermost layer is carried out. For this reason, it is preferred that a particle of 1.0 micrometer or less is added for mean particle diameter by the outermost layer. As particles used, particles of inorganic organicity mentioned in said anti-glare layer can be used. What is necessary is to choose a particle of 1.0 micrometer or less and just to use from inside of this thing. As these particles, there are SAIRISHIA of oxidized silicon made from Fuji SHIRISHIA Chemicals, such as silica, for example, a product, Nipsil E made from Japanese Silica, etc. preferably.

[0087]An antireflection layer concerning this invention is explained. As composition of an antireflection layer concerning this invention, although a monolayer, a multilayer, etc. are known in some numbers, composition which laminated a high refractive index layer and a low refractive index layer by turns as a multilayer thing is used preferably.

[0088]As an example of composition, for example A thing of two-layer composition of a high refractive index layer/low refractive index layer on a resin film, About three layers from which a refractive index differs, there are some etc. which are laminated in order of the medium refractive index layer (layer with a refractive index higher than a resin film or a hard court layer and a refractive index lower than a high refractive index layer) / high refractive index layer / low refractive index layer, and also what laminates many antireflection layers is proposed. Especially, it is desirable composition to apply from endurance, an optical property, cost, productivity, etc. on a resin film which has a hard court layer in order of a high refractive index layer / medium refractive index layer / low refractive index layer. [0089]A low refractive index layer is laminated in order toward a high refractive index layer (an inside refraction layer may be provided) and air to a resin film side, By setting it as a certain value to wavelength of optical film thickness light of a high refractive index layer and a low refractive index layer, what was made into an acid-resisting layered product is preferred especially as an antireflection layer, an optical interference layer is made and a refractive index and thickness can be computed by calculating them from measurement of a spectral reflectance.

[0090]Height of a refractive index is mostly decided with metal or a compound contained there, for example, Ti is high, Si is low, a compound containing F is still lower, and a refractive index is set up with such a combination.

[0091]In order to laminate a multilayer antireflection layer one by one and to produce an antireflection layer on a resin film, A compound chosen from metal alkoxides, such as titanium and a zirconium, and hydrolyzate of those considering at least one layer in an antireflection layer as a high refractive index layer, A high refractive index layer formed by applying a constituent containing an activity energy-line reactive compound and an organic solvent, and irradiating with an activity energy line, After applying a low refractive index layer constituent which besides contains (an inside refraction layer may be provided), a plantar-flexion chip box substance, and an organic solvent and considering it as a low-refractive-index coat, activity energy is given, a low refractive index layer is formed, and an

antireflection layer is formed.

[0092]A high refractive index layer used for this invention among multilayer **** antireflection layers on a resin film at least one layer, At least one chosen from a metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity group, and its hydrolyzate. A metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity and other activity energy-line reactive compounds which are expressed with general formula (II) mentioned later are contained, After painting a high-refractive-index constituent on a resin film, a coat is irradiated with an activity energy line and a high refractive index layer of arbitrary refractive indicees is formed.

[0093]At least one compound chosen from a metal alkoxide used for a high refractive index layer, and its partial hydrolysate, And which metal of a metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity of general formula (II) mentioned later is the same, As metal, aluminum, Si, Ti, V, nickel, Cu, Zn, Y, Ga, germanium, Zr, In, Sn, Sb, Sr, La, Ta, Tl, W, Ce, and Nd can be mentioned. Which especially metallic compounds of a metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity of general formula (II) mentioned later are useful to change a refractive index of a layer containing these by UV irradiation. As desirable metal, it is aluminum, Si, Ti, V, Zn, Y, Zr, In, Sn, Sr, Ta, Tl, and W and Ce, and they are Ti, Zr, Tl, In, and Sr as desirable metal to which it is easy to change especially a refractive index (as a Sr-TiO₂ complex). (as an In-Sn complex)

[0094]The amount of activity energy lines required to change a refractive index, especially the amount of UV irradiation may be comparable as a dose to which reacting cure of the below-mentioned ultraviolet-rays reactive compound is carried out. It is possible by plasma irradiation, heat treatment, etc. as activity energy.

[0095]As a metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity group, although a thing with 1-10 carbon atoms is good, they are 1-4 carbon atoms preferably. An alkoxide group reacts like - metal atom-oxygen atom-metal atom - in response to hydrolysis, and hydrolyzate of a metal alkoxide forms a layer which made and hardened the structure of cross linkage.

[0096]Make an activity energy-line reactivity group into an example of a metal alkoxide which it does not have, and as an alkoxide of;aluminum, As an example of aluminum(O-CH $_3$) $_3$, aluminum(OC $_2$ H $_5$) $_3$, aluminum(O-i-C $_3$ H $_7$) $_3$, and aluminum(O-n-C $_4$ H $_9$) $_3$;Si, As an example of Si(OCH $_3$) $_4$, Si(OC $_2$ H $_5$) $_4$, Si(O-i-C $_3$ H $_7$) $_4$, and Si(O-t-C $_4$ H $_9$) $_4$;Ti, Ti(OCH $_3$) $_4$, Ti (OC $_2$ H $_5$) $_4$, Ti(O-i-C $_3$ H $_7$) $_4$, 2 - a decamer of Ti(O-n-C $_4$ H $_9$) $_4$ and Ti(O-n-C $_3$ H $_7$) $_4$, As an example of 2 of 2 of Ti(O-i-C $_3$ H $_7$) $_4$ - decamer, and Ti(O-n-C $_4$ H $_9$) $_4$ - a decamer, and V, As an example of VO(OC $_2$ H $_5$) $_3$;Zn, as an example of Zn(OC $_2$ H $_5$) $_2$;Y, as an example of Y(OC $_4$ H $_9$) $_3$;Zr Zr(OCH $_3$) $_4$, Zr(O-n-C $_4$ H $_9$) $_4$, As an example of In(O-n-C $_4$ H $_9$) $_4$, As an example of I

n-C₄H₉) $_3$;Sn, As an example of Sn(O-n-C₄H₉) $_4$ and Ta, Ta(OCH $_3$) $_5$, As an example of Ta (O-n-C $_3$ H₇) $_5$, Ta(O-i-C $_3$ H₇) $_5$, and Ta(O-n-C₄H₉) $_5$;W, Ce(OC $_3$ H₇) $_3$ etc. are mentioned as an example of W(OC $_2$ H $_5$) $_6$;Ce. It is independent, or two or more sorts of these can be combined, and can be used. Ti(O-n-C $_3$ H₇) $_4$, Ti(O-i-C $_3$ H₇) $_4$ especially, 2 - a decamer of Ti (O-n-C $_4$ H₉) $_4$ and Ti(O-n-C $_3$ H₇) $_4$, 2 of Ti(O-n-C $_4$ H₉) $_4$ - decamer;Zr(O-i-C $_3$ H₇) $_4$, Zr(O-n-C $_4$ H₉) $_4$;Si(OC $_2$ H₅) $_4$, and especially Si(O-i-C $_3$ H₇) $_4$ are preferred.

[0097]It may be used making the above-mentioned metal alkoxide hydrolyze (a portion or complete hydrolysis), and is obtained by hydrolyzing the above-mentioned metal alkoxide in an organic solvent under existence of an acid catalyst or a basic catalyst. As this acid catalyst, organic acid, such as mineral acid, such as nitric acid and chloride, oxalic acid, acetic acid, is good, and ammonia etc. are mentioned as a basic catalyst, for example. [0098]The metal alkoxide itself carries out self-condensation of the layer containing the above-mentioned metal alkoxide compound, and it constructs for it a bridge and nets it. In order to promote the reaction, a catalyst and a hardening agent can be used, and there are organic metallic compounds, such as metal chelate compound and an organic-carboxylicacid salt, an organic silicon compound which has an amino group, a photo-oxide generating agent, etc. in them. Especially a desirable thing in these catalysts or a hardening agent, Are an acid generator (photo-oxide generating agent) by aluminum chelate compound and light, and as an example of aluminum chelate compound Ethylacetoacetate aluminum JIISOPUROPIRETO, Aluminumtrisethylacetoacetate, alkyl acetoacetate aluminum JIISOPUROPIRETO, Aluminiummonoacetylacetonatebisethylacetoacetate, It is aluminum tris-acetylacetonate etc. and benzyltriphenylphosphonium hexafluorophosphate, other phosphonium salt, a salt of triphenyl phosphonium hexafluorophosphate, etc. can be mentioned as an example of other photo-oxide generating agents.

[0099]It can be considered as a stable coating composition by making a coating composition containing a metal alkoxide which does not have an activity energy-line reactivity group to be used, and/or its hydrolyzate react to beta-diketone for preservation stabilization of coating liquid, and adding chelate compound. Although methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, acetoacetic acid-n-propyl, acetoacetic acid-i-propyl, an acetylacetone, etc. can be mentioned as an example of this beta-diketone, ethyl acetoacetate is preferred especially from a field of stability. Although beta-diketone is used in 0.5-2 as a mole ratio to the above-mentioned metal alkoxide or its hydrolyzate, more desirable ranges are 0.8-1.2. [0100]An activity energy-line reactive compound of others other than a compound of a metal alkoxide of activity energy-line reactivity of general formula (II) which is preferably used for a high refractive index layer and which is mentioned later, What has two or more polymerization nature groups which can polymerize, such as a vinyl group, an allyl group, an acrylyl group, a methacryloyl group, an isopropenyl group, and an epoxy group, and forms the structure of cross linkage or the network structure by activity energy-line

exposure is preferred. An acrylyl group, a methacryloyl group, or an epoxy group is preferred from a rate of polymerization and a reactant point among these active groups, and polyfunctional monomer or oligomer is more preferred.

[0101]As the above-mentioned activity energy-line hardening resin which has an acrylic group or an methacrylic group, Ultraviolet curing type acrylic urethane system resin, ultraviolet curing type polyester-acrylates system resin, ultraviolet curing type epoxy acrylate system resin, ultraviolet curing type polyol acrylate system resin, etc. can be mentioned.

[0102]Generally ultraviolet curing type acrylic urethane system resin to polyester polyol An isocyanate monomer, To output acquired by making a prepolymer react, further Or 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate (only acrylate is displayed on acrylate below as what includes methacrylate), It can obtain easily by making a monomer of an acrylate system which has hydroxyl groups, such as 2-hydroxypropyl acrylate, react (for example, JP,59-151110,A).

[0103]Ultraviolet curing type polyester-acrylates system resin, It can obtain easily by making 2-hydroxyethyl acrylate, glycidyl acrylate, and a thing monomer like acrylic acid react to a hydroxyl group and a carboxyl group of a polyester end generally (for example, JP,59-151112,A).

[0104]Ultraviolet curing type epoxy acrylate system resin is obtained by making acrylic acid, acrylic acid chloride, and a monomer like glycidyl acrylate react to a hydroxyl group of an end of an epoxy resin.

[0105]As ultraviolet curing type polyol acrylate system resin, Ethylene glycol (meta) acrylate, poly ethylene glycol di(metha)acrylate, GURISERINTORI (meta) acrylate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol — doria — KURIRETO, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, alkyl modification dipentaerythritol pentaerythritol, etc. can be mentioned.

[0106]Although only the above-mentioned activity energy-line reactive compound starts the above-mentioned activity energy-line reactive compound to make photopolymerization or optical crosslinking reaction start, Since an induction period of a polymerization is long or the polymerization start is slow, it is preferred to use a photosensitizer and a photoinitiator and, thereby, it can bring a polymerization forward. These photosensitizers and photoinitiators can use a publicly known thing. Specifically, these derivatives, such as an acetophenone, benzophenone, hydroxybenzophenone, a Michler's ketone, alphaamylomaize Qeshm ester, tetramethyl rum monosulfide, and a thioxan ton, can be mentioned.

[0107]In the case of an activity energy-line reactive compound which has an epoxy acrylate group, sensitizers, such as n-butylamine, triethylamine, and tri-n-butyl phosphine, can be used. 0.1 to 15 mass part is enough as quantity of a photoreaction initiator used for starting photoreaction at this activity energy-line reactive compound, or a photosensitizer to 100 mass parts of an ultraviolet-rays reactive compound, and it is one to 10 mass part

preferably. As for this sensitizer, what has absorption maximum in a visible ray region from a near ultraviolet ray field is preferred.

[0108]An activity energy-line reactivity epoxy resin is also used preferably. As an activity energy-line reactivity epoxy resin, An aromatic epoxy compound (poly glycidyl ether of polyhydric phenol). For example, as glycidyl ether of a reactant of hydrogenation bisphenol A or bisphenol A, and epichlorohydrin, epoxy novolak resin, and an aliphatic series epoxy resin, Aliphatic polyhydric alcohol or poly glycidyl ether of the alkylene oxide adduct, There are a homopolymer of poly glycidyl ester of aliphatic series long chain polybasic acid, alvoidyl acrylate, or glycidyl methacrylate, a copolymer, etc., and as the example of representation, Ethylene glycol diglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, Diethylene-glycol diglycidyl ether, dipropylene glycol diglycidyl ether, Tripropylene glycol alvoidyl ether, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1,6-hexanediol diglycidyl ether, nonapropylene glycol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, and a jig -- a lycee -- roll triglycidyl ether. a jig -- a lycee -- roll tetraglycidyl ether and trimethylolpropane triglycidyl ether. Pentaerythritol triglycidyl ether, pentaerythritol tetraglycidyl ether. Poly glycidyl ether of sorbitol, an alicyclic epoxy compound. For example, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3' and 4'-epoxy cyclohexane carboxylate, 2-(3,4epoxycyclohexyl 5,5-spiro3' and 4'-epoxy) cyclohexane-metha- dioxane, A bis(3, 4epoxycyclohexylmethyl)horse mackerel peat, vinylcyclohexene dioxide, A bis(3,4-epoxy-6methylcyclohexylmethyl)horse mackerel peat, 3,4-epoxy-6-methylcyclohexyl 3' and 4'epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, Methylenebis (3,4-epoxy cyclohexane) dicyclopentadiene diepoxide, JI (3,4-epoxycyclohexylmethyl) ether of ethylene glycol, ethylenebis (3,4-epoxy cyclohexane carboxylate), dicyclopentadiene diepoxide, Diglycidyl ether of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, Triglycidyl ether of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, Copolymer of poly glycidyl acrylate, polyglycidylmethacrylate, glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and other monomers, Polly 2-glycidyloxy ethyl acrylate, Polly 2-glycidyloxy ethyl methacrylate, Copolymer of 2-glycidyloxy ethyl acrylate, 2glycidyloxy ethyl acrylate or 2-glycidyloxy ethyl methacrylate, and other monomers, Bis-2,2hydroxycyclohexylpropane diglycidyl ether etc. can be mentioned and an addition condensation thing which it was independent or was combined two or more sorts can be mentioned. This invention is not limited to these compounds, but also contains a compound guessed from these.

[0109]As for an activity energy-line reactive compound epoxy resin, monoepoxide can also blend and use an epoxy group for intramolecular according to desired performance in addition to what it has two or more.

[0110]An activity energy-line reactive compound epoxy resin forms a polymerization, the structure of cross linkage, or the network structure by cationic polymerization rather than is based on a radical polymerization. In order not to receive influence in oxygen in the system of reaction unlike a radical polymerization, it is desirable activity energy-line reactive resin. [0111]Ethylsulfonic acid silver, poly boron ****, etc. can be used preferably. A useful activity

energy-line reactivity epoxy resin polymerizes a compound which emits a substance which makes cationic polymerization start by activity energy-line exposure by photopolymerization initiator or a photosensitizer. Especially a group of double salt in onium salt which emits Lewis acid which carries out cationic polymerization by exposure is preferred. [0112]A compound hereafter expressed with following general formula (I) as onium salt used for this invention is preferred.

[0113]General formula (I)

 $[(R_1)_a(R_2)_b(R_3)_c(R_4)_dZ]^{+w}[MeX_v]^{A \text{ cation is onium among a -w}}$ type, Z is S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, halogen (for example, I, Br, Cl), or N=N (diazo), and R₁, R₂, R₃, and R₄ are the organic bases which may be the same or may differ. a, b, c, and d are the integers of 0-3, respectively, and a+b+c+d is equal to a valence of Z. Me is metal or semimetal (metalloid) which is a neutral atom of a halogenide complex, and are B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, aluminum, Ca, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co, etc. X is halogen, w is an electric charge of net of halogenation complex ion, and v is the number of halogen atoms in halogenation complex ion. What subtracted a valence of the neutral atom Me from v is set to w. [0114] Negative ion of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) [MeX_v] As an example of -w, Tetrafluoroborate (BF₄), Tetrafluoro phosphate (PF₄), tetrafluoro antimonate (SbF $_4^-$), tetrafluoro ARUSENETO (AsF $_4^-$), hexachloro antimonate (SbCl $_4^-$), etc. can be mentioned. Negative ion[MeX_{v,}] - Negative ion of (OH -) can also be used for w. As other negative ion, a perchlorate ion (ClO_A^-), Trifluoromethyl sulfite ion ($CF_3SO_3^-$), fluorosulfonic acid ion (FSO_3^-), toluenesulfonic acid ion, trinitrobenzene acid negative ion, etc. can be mentioned. [0115]It is effective especially to use aromatic onium salt as a cationic initiator also especially in such onium salt, An aromatic halo NIUMU salt given in JP,50-151996,A, 50-158680, etc. also in inside, JP,50-151997,A,

salt, An aromatic halo NIUMU salt given in JP,50-151996,A, 50-158680, etc. also in inside, JP,50-151997,A, 52-30899, 59-55420, VIA fellows aromatic onium salt given in 55-125105 etc., JP,56-8428,A, Thio pyrylium salt given in aromatic diazonium salt given in oxo sulfonium salt given in 56-149402, 57-192429, etc., JP,49-17040,B, etc., US,4,139,655,B, etc. are preferred. An aluminium complex, a photodegradable silicon compound system polymerization initiator, etc. can be mentioned. The above-mentioned cationic initiator and photosensitizers, such as benzophenone, benzoin iso-propyl ether, and a thioxan ton, can be used together. [0116]In an activity energy-line hardening resin constituent, a polymerization initiator is generally more preferably added in the range of one to 10 mass part 0.1 to 15 mass part to activity energy-line hardenability epoxy resin (prepolymer) 100 mass part. It is preferred to be also able to use an epoxy resin together with the above-mentioned urethane acrylate type resin, polyether acrylate type resin, etc., and to use together an activity energy-line radical polymerization initiator and an activity energy-line cationic initiator in this case.

[0117]Binders, such as hydrophilic resin, such as publicly known thermoplastics, thermosetting resin, or gelatin, can be mixed and used for the above-mentioned activity energy-line hardening resin at an activity energy-line hardening resin contained layer. To these resin, it is preferred to have a polar group in the molecule, and to it as a polar group, - COOM, -OH, -NR₂, and -NR₃X, -SO₃M, -OSO₃M, and -PO₃M₂ and -OPO₃M (here) It can mention that R expresses a hydrogen atom and an alkyl group for acid in which M forms a hydrogen atom, an alkaline metal, or ammonium, and X forms amine salt etc.

[0118]Next, a metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity expressed with general formula (II) is explained.

[0119]General formula (II)

It is among an M(R₁) $_{\rm m}$ (R₂) $_{\rm n}$ (OR₃) $_{\rm p}$ type, and, as for O, an oxygen atom and R₁ are an activity energy-line reactivity group, A vinyl group, an isopropenyl group, an allyl group, an acrylyl group, a methacryloyl group, A basis which has an epoxy group is expressed, R₂ expresses an aliphatic hydrocarbon group with 1-4 carbon atoms, R₃ expresses an aliphatic hydrocarbon group or a hydrogen atom with 1-4 carbon atoms, and it is m+n+p=q, q is a metaled valence, it is q-1>=m>=1, q-1>=p>=1, and q-1>=n>=0, and m, n, and p express a positive integer.

[0120]R₁ of a metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity of general formula (II) has a functional group of unsaturated double bond nature with an activity energy-line reactivity group, and an acrylyl group, a methacryloyl group, or an epoxy group is preferred from a reactant speed among the above. When reacting, especially an epoxy group that is not influenced by oxygen is preferred. An alkoxy group of R₃O reacts continuously to a metallic oxide, receiving hydrolysis like a metal alkoxide which does not have the abovementioned activity energy-line reactivity group.

[0121]A metal alkoxide compound of this activity energy-line reactivity reacts mutually, receiving hydrolysis with a metal alkoxide compound which does not have the above-mentioned activity energy-line reactivity group, is incorporated into a metallic-oxide matrix, and it joins together and it constructs a bridge.

[0122]On the other hand, an activity energy-line reactivity group of a metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity and activity energy-line reactive compounds other than this also polymerize with an

activity energy line, and form a crosslinking bond mutually.

[0123]Both crosslinking bond of these serves as a synergistic effect, and a layer containing these comes to have very high hardness. It is thought that these structure of cross linkage is in a state of a hybrid which an inorganic oxide and organic polymer combined mutually. Since it is unifying unlike the state where a metallic oxide and an organic matter are intermingled, a state of such a hybrid has high hardness, and phase separation cannot get up easily. Therefore, a homogeneous coat tends to be made and it does not have a

problem of hardness running short, becoming cloudy, or transmissivity falling.

[0124]It may couple directly with metal, and may join together via an oxygen atom, and an activity energy-line reactivity group may pass a oxy alkyl group.

[0125]As a concrete example of a metal alkoxide of this activity energy-line reactivity, Vinyl trimethoxytitanium, BINIRUTORI (beta-methoxy-ethoxy) titanium, JIBINIRO pheasant methoxy titanium, glycidyloxy ethyl triethoxytitanium, gamma-acryloyloxypropyl tri-n-propyltitanium, gamma-methacryloyloxy n-propyltri-n-propyltitanium, JI (gamma-acryloyloxy n-propyl) di-n-propyltitanium, Acryloyloxy dimethoxyethyltitanium, vinyl trimethoxy zircon, JIBINIRO pheasant methoxy zircon, acryloyloxy ECHIRUTORI ethoxy zircon, gamma-acryloyloxy n-propyltri-n-propyl zircon, gamma-methacryloyloxy n-propyltri-n-propyl zircon, JI (gamma-acryloyloxy n-propyl) di-n-propyl zircon, Acryloyloxy dimethoxyethyl zircon, vinyldimethoxythallium, BINIRUJI (beta-methoxy-ethoxy) thallium, JIBINIROKISHI methoxy thallium, acryloyloxyethyl diethoxythallium, gamma-acryloyloxy n-propyldi-n-propylthallium, gamma-methacryloyloxy n-propyldi-n-propylthallium, JI (gamma-acryloyloxy n-propyl)-n-propylthallium, Acryloyloxy methoxy ethylthallium, vinyltrimetoxysilane, BINIRUTORI (beta-methoxy-ethoxy) Silang, JIBINIRO pheasant methoxysilane, beta -(3,4-epoxycyclohexyl)- Ethyl trialkoxysilane, Acryloyloxyethyl triethoxysilane, glycidyloxy ethyltriethoxysilane, A gamma-acryloyloxy n-propyltri-n-propylsilane, A gamma-acryloyloxy n-propyllyliri-n-propylsilane, an acryloyloxy dimethoxyethylsilane, etc. can be mentioned.

[0126]A metal alkoxide compound of activity energy-line reactivity of said general formula (II) used for a high refractive index layer, An action of photopolymerization by an activity energy line to a reaction group of an activity energy-line reactive compound except this general formula (II) used preferably is almost unchanging, and what has same photosensitizer, a photoinitiator, etc. of an activity energy-line reactive compound except the above-mentioned general formula (II) is used.

[0127]If activity energy lines are ultraviolet rays, an electron beam, a gamma ray, etc. and are energy sources to which activity of the compound is carried out, they can be used without restriction, but ultraviolet rays and an electron beam are preferred, especially their handling is simple and their ultraviolet rays are preferred at a point that high energy is obtained easily. Either can be used if it is a light source which generates ultraviolet rays as a light source of ultraviolet rays to which photopolymerization of the ultraviolet-rays reactive compound is carried out. For example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a carbon arc lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, etc. can be used. An ArF excimer laser, a KrF excimer laser, an excimer lamp, or synchrotron radiation can be used. Although exposure conditions change with each lamps, more than 100 mJ/cm² and also more than 400 mJ/cm² of irradiation light quantity are [more than 50 mJ/m²] preferably

preferred. Ultraviolet rays may irradiate with one layer of multilayer antireflection layers at a time, and may carry out lamination postoperativus irradiation. It is preferred to irradiate with ultraviolet rays after laminating a multilayer from a point of productivity. It is efficient that an oxygen density carries out on 0.5% or less of conditions in this case, and it is preferred in respect of a cure rate.

[0128]An electron beam can be used similarly. As an electron beam, a cockloft WARUTON type, a BANDE graph type, a resonance transformation type, An electron beam which is emitted from various electron beam accelerators, such as an insulation core transformer type, a linear model, the Dynamitron type, and a high frequency type, and which has the energy of 100 - 300keV preferably can be mentioned 50 to 1000 keV. [0129]Plasma treatment can also be performed in a resin film of this invention. What performs plasma treatment continuously is preferred, and a thing of a description is mentioned to Tokuganhei11-143206 as an example of these devices. Since time of plasma treatment changes with conditions, it cannot generally say, but there are a plasma treatment gas condition, field intensity (a type of gas, gas concentration, gas-charging conditions, a pressure, etc.), a discharging condition, etc. in conditions of plasma treatment. These are controllable suitably.

[0130]Generally as gas for processing, reactive gas, such as hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon dioxide, and fluorine containing compound gas, is effective.

[0131]In a plasma generation method, in vacuum plasma electrodischarge treatment, it is necessary to introduce the above-mentioned reactant gas so that the atmosphere may be maintained at the range of 6.6 -

 $2.7x10^3$ Pa. In order to make processing speed increase, it is preferred to adopt high-output conditions as a counterelectrode by the high-tension side if possible, but when field intensity is raised too much, there is a case where a damage will be given to a substrate.

[0132]In performing plasma discharge near the atmospheric pressure, inactive gas, such as helium and argon, is required, and unless a rate with the above-mentioned reactant gas also increases a rate of not less than 60% and inactive gas, stable discharge does not occur in inter-electrode. A rate of reactant gas is made [many / as possible] also here, and a damage will be given to a substrate when it is desirable in order for adopting high-output conditions to make processing speed increase, but field intensity is raised too much similarly.

[0133]However, when impressing an electric field pulse-ized between counterelectrodes also near the atmospheric pressure and generating plasma, it is necessarily unnecessary, and the above-mentioned inactive gas makes reactant gas concentration increase, and a rise of reaction velocity is possible for it. [0134]Especially a pulse voltage waveform may be a pulse shape which was not limited, for example, was indicated to drawing 1 [of JP,H10-130851,A] (a) - (d). However, ionization of gas in the case of a plasma

generation is efficiently performed, so that build up time and falling time of a pulse are short. In particular, it is preferred that build up time and falling time of a pulse are 40 ns - 100 microseconds. In less than 40 ns, it is not realistic, and if it exceeds 100 microseconds, a discharge state will become being easy to shift to an arc unstable. They are 50 ns - 5 microseconds more preferably. As for "build up time" here, time for voltage change to be positive continuously and "falling time" shall refer to time for voltage change to be negative continuously. It may become irregular using a pulse shape, build up time, and a pulse from which frequency differs. Such abnormal conditions are suitable for performing a high-speed continuation surface treatment. [0135]As for frequency of a pulsed electric field, it is preferred that they are 1 kHz - 100 kHz. If processing takes time too much as it is less than 1 kHz, and it exceeds 100 kHz, it will become easy to generate arc discharge. As for time when one pulsed electric field is impressed, it is preferred that it is 1 to 1000 microseconds. Discharge becomes being less than 1 microsecond with an unstable thing, and if it exceeds 1000 microseconds, it will become easy to shift to arc discharge. It is 3 to 200 microseconds more preferably. "Time when one pulsed electric field is impressed" means here ON time which one pulse in a pulsed electric field which consists of a repetition of ON and OFF follows.

[0136]Although a size of voltage impressed to a counterelectrode is decided suitably, when impressed by an electrode, it is preferred that field intensity uses a range used as 1 - 100 kV/cm. A pulsed electric field superimposed on a direct current may be impressed.

[0137]In this invention, it is introduced in a treatment container and a sheet shaped based material with which a surface treatment is presented is discharged so that it may be made to run space between counterelectrodes continuously. Introduction and discharge of the above-mentioned sheet shaped based material can be performed by a publicly known method.

[0138]In order to reduce a refractive index of this layer to a low refractive index layer as the outermost layer, a low-refractive-index substance containing a following fluorine atom or a silicon atom contains.

[0139]A compound formed from fluorine containing resin and a silicate oligomer as a low-refractive-index substance, And at least one compound chosen from a compound formed from SiO₂ sol and a reactive organosilicon compound is mentioned, A compound especially indicated to JP,H7-126552,A, 7-188582, 8-48935, 8-100136, 9-220791, 9-272169, etc. is used preferably.

[0140]As fluorine containing resin which can be preferably used for this invention, polymer and a fluoride content epoxy compound which mainly contain a fluoride content unsaturation ethylenic monomer component can be mentioned.

[0141]As a fluoride content unsaturation ethylenic monomer, A fluorine-containing alkene, fluorine-containing acrylic ester, fluorine-containing methacrylic acid ester, Fluorine-containing vinyl ester, fluorine-containing

vinyl ether, etc. can be mentioned, For example, tetrafluoroethylene, trifluoroethylene, a trifluorochloroethylene, Vinylidene fluoride and vinyl fluoridation, trifluoropropylene, heptafluoro propylene, Hexafluoropropylene, 2-bromo-3,3,3-trifluoroethylene, 3-bromo-3,3-difluoroethylene, a 3,3,4,4,5,5,6,6,6nonafluoro 1-hexene, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,8-tridecafluoro-1-octene, 4-ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one, Pentadeca fluorooctyl acrylate, tetrafluoro 3-(heptafluoro propoxy) propylacrylate, Tetrafluoro 3-(pentafluoro ethoxy) propylacrylate, tetrafluoro 3-trifluoro methoxy propylacrylate, undecafluorohexyl acrylate, nonafluoro pentyl acrylate, Octafluoropentyl acrylate, pentafluoro PIROPIRU acrylate, 2-heptafluoro butoxy ethyl acrylate, 2,2,3,4,4,4-hexafluoro butoxy acrylate, Trifluoroethyl acrylate, 2-(1,1,2,2-tetrafluoro ethoxy) ethyl acrylate, Trifluoroisopropyl methacrylate, ethyl methacrylate (2,2,2-trifluoro-1-methyl), 2-trifluoroethoxy ethyl acrylate, trifluoroethylmethacrylate, 2-trifluoromethyl 3,3,3-trifluoro propylacrylate, 3-trifluoromethyl 4,4,4-trifluoro butyl acrylate, The 1-methyl- 2, 2, 3, and 3, 3-pentafluoro propylacrylate, 1-methyl-2,2,3,3,4,4,4-hepta URUORO butyl acrylate, 2, 2, and 2-trifluoroethyl acrylate, 2, 2, 3 and 3, 3-pentafluoro propylacrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoropropylacrylate, 2 and 2, 2-trifluoroethylmethacrylate, 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro butyl acrylate, 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro pentyl acrylate, 2.2.3.3.4.4.5.5.6.6 and 6-undecafluorohexyl acrylate, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,7-tridecafluoroheptyl acrylate, 2.2.3.3.4.4.5.5.6.6, 7.7,8,8,8-pentadeca fluorooctyl acrylate, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,8-trideca fluorooctyl acrylate, 2,2,3,3,4,4,5,5,6, 6,7,7,8,8,9,9,10,10, and 10-nonadecafluoro decyl acrylate, 3,3,4,4,5,5,6,6,7. 7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluoro decyl acrylate, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl acrylate, 2,2,3,3tetrafluoropropylacrylate, 2,2,3,3,4,4,4-hexafluoro butyl acrylate (the above acrylate may be methacrylate or alpha-fluoro acrylate), Vinyl trifluoroacetate, vinyl-2,2,2-trifluoro propionate, Vinyl-3,3,3,2,2-hepta butyrate, 2,2,2-trifluoroethyl vinyl ether, 1-(trifluoromethyl) ethenyl acetate, allyl trifluoroacetate, Allyl-1,1,2,2-tetrafluoro ethyl ether, allyl-1,2,3,3,3-hexafluoro propyl ether, Ethyl-4,4,4-trifluoro crotonate, the isopropyl-2 and 2, 2trifluoroethyl fumarate, Isopropyl-2,2,2,3,3,3-pentafluoro propyl fumarate, Isopropyl-2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro butyl fumarate, Isopropyl-2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonapropylpentyl fumarate, The isopropyl-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6undecafluorohexyl fumarate, The isopropyl- 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,7-tridecafluoroheptyl fumarate, the isopropyl- 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,8,8,8-pentadeca fluorooctyl fumarate, The isopropyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,8-trideca fluorooctyl fumarate, The isopropyl- 2,2,3,3,4,4,5,5,6 and 6,7,7,8,8,9,9,10,10, 10nonadecafluorodecyl fumarate, The isopropyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7, 7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl fumarate, Isopropyl-2-trifluoromethyl 3,3,3-trifluoropropyl fumarate, Isopropyl-3-trifluoromethyl 4,4,4trifluorobutyl fumarate, Isopropyl-1-methyl-2,2,3,3,3-pentafluoro propyl fumarate, Isopropyl-1-methyl-2.2.3.3.4.4.4-heptafluoro octyl fumarate, A tert-butyl-2,2,3,3,3-pentyl fluoropropyl blunder rate, tert-butyl-2,2,3,3,4,4,4-hepta JURUORO butyl fumarate, tert-butyl-2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoro pentyl fumarate, The

tert-butyl- 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 6-undecafluorohexyl fumarate, The tert-butyl- 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,7-tridecafluoroheptyl fumarate, The tert-butyl- 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,8,8,8-pentadeca fluorooctyl fumarate, The tert-butyl- 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-trideca fluorooctyl fumarate, The tert-butyl- 2,2,3,3,4,4,5,5,6 and 6,7,7,8,8,9,9,10,10, 10-nonadecafluorodecyl fumarate, The tert-butyl 3,3,4,4,5,5,6,6,7, 7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl fumarate, tert-butyl-2-trifluoromethyl 3,3,3-trifluoropropyl fumarate, tert-butyl-3-trifluoromethyl 4,4,4-trifluorobutyl fumarate, tert-butyl-1-methyl-2,2,3,3,3-pentyl fluoropropyl fumarate, Although fluorine-containing unsaturation ethylenic monomers, such as tert-butyl-1-methyl-2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro butyl fumarate, can be mentioned, it is not limited to these. Even if a copolymerization partner's monomer contains fluoride, and not contained, any may be sufficient as it.

[0142]As a monomer which can carry out copolymerization to the above-mentioned fluorine containing monomer, For example, ethylene, propylene, a butene, vinyl acetate, vinylethyl ether, Vinyl ethyl ketone, methyl acrylate, methyl methacrylate, Ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Butyl methacrylate, methyl-alpha-fluoro acrylate, ethyl-alpha-fluoro acrylate, Propyl-alpha-fluoro acrylate, butyl-alpha-fluoro acrylate, Although copolymerization of cyclohexylalpha-fluoro acrylate, hexyl-alpha-fluoro acrylate, benzyl-alpha-fluoro acrylate, acrylic acid, methacrylic acid, alpha-fluoroacrylic acid, styrene, the styrene sulfonic acid, etc. may be carried out, it is not limited to these. I01431A refractive index of independent resin of the above-mentioned fluoride content ethylenic unsaturated monomer, A refractive index of independent resin Limmer of a monomer which does not contain fluoride which is in about 1.33 to 1.42 range, and can carry out copolymerization, Or more by 1.44, at an arbitrary rate, copolymerization of these can be carried out and they can be used as fluorine containing resin of the target refractive index, Although it is preferred that it is more than 50 mass % as for a fluorine content of a lowrefractive-index substance of this invention although fluorine containing resin of this invention and resin which does not contain fluoride may be mixed at an arbitrary rate and it may be used as a thing of the target refractive index, and it changes with things, It is 60 to 90 mass % especially preferably. If fluoride content is in such a range, in the case of a fluoride content polymer, an adhesive property over a resin film or a layer is excellent, and it is not only easy to process it by having good solubility to an organic solvent, but it can obtain a layer of high transparency and a low refractive index.

[0144]The usual radical polymerization initiator can be used for a polymerization initiator which polymerizes an alkene, acrylate, vinyl ester, or vinyl ether of ** fluoride to be used, etc. As a concrete example of a polymerization initiator, azobisisobutyronitrile, azobis cyclohexanecarbonitrile, Azo radical polymerization initiators, such as azobisvaleronitrile, benzoyl peroxide, Organic peroxide system radical polymerization initiators, such as t-butyl hydroperoxide, cumene peroxide, and diacyl peroxide, Inorganic system radical

polymerization initiators, such as ammonium persulfate and potassium persulfate, Various radical polymerization initiators, such as redox system polymerization initiators, such as hydrogen peroxide-ammonium-ferrous-sulfate and ammonium persulfate meta-sodium sulfite, etc. can be mentioned, Publicly known radical polymerizations, such as solution polymerization, mass polymerization, an emulsion polymerization, suspension polymerization, or radiation initiated polymerization, can be carried out using these. Under the present circumstances, it is preferred that reaction temperature is 10-100 **, and reaction time is 1 to 100 hours. Thus, as for a number average molecular weight of fluorine containing resin obtained, it is desirable that it is 1000-300000.

[0145]A fluoride content epoxy resin as fluorine containing resin can be obtained by for example making the following epoxy compounds react with a conventional method.

[0146]As a fluoride content epoxy compound, as diglycidyl ether of 2-fluoro alkyl 1,2-diol, for example, 4,4,4trifluoro-1,2-butanediol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, and 5-pentafluoro 1, 2-pentanediol diglycidyl ether, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-hexafluoro 1, 2-hexanediol diglycidyl ether, The 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, and 7-nonafluoro 1, 2heptane diol diglycidyl ether, 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8 and 8-undecafluoro- 1, 2-octanediol diglycidyl ether, 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 9,9,9-tridecafluoro-1,2-nonanediol diglycidyl ether, 5,5,6,6,7,7,8,8,9, 9,10,10,10tridecafluoro-1,2-Deccan diol diglycidyl ether, 4,4,5,5,6,6,7, 7,8,8,9,9,10,10, 11,11,11-HEPUPUTA decafluoro 1.2-undecanediol diglycidyl ether, 4,4,5,5,6,6,7, 7,8,8,9,9,10,10, 11,11,12,12,12-nonadecafluoro-1,2dodecadiol diglycidyl ether, 4,4,5,5,6,6,7, 7,8,8,9,9,10,10, 11,12,12,13,13,13-eicosafluoro-1,2-tridecanediol diglycidyl ether, 4,4,5,5,6,6,7, 7,8,8,9,9,10,10, 11,11,12,12,13,13, 14,14,14-tricosafluoro-1,2-tetradecanediol diglycidyl ether, 5,5,6,6,7,7,8, 8,9,9,10,10,11,11, 12,12,12-heptadecafluoro-1,2-tetradecanediol diglycidyl ether, The 4-trifluoromethyl 5,5,5-trifluoro- 1, 2-heptane diol diglycidyl ether, 5-trifluoromethyl 6,6,6-trifluoro-1,2-octanediol diglycidyl ether, 6-trifluoromethyl 4,4,5,5,6,6,7,7,7-octylfluoro-1,2-nonanediol diglycidyl ether, The 8-trifluoromethyl 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 9,9,9-dodecafluoro-1,2-nonanediol diglycidyl ether, The 10trifluoromethyl 4,4,5,5,6,6,7 and 7,8,8,9,9,10,10, 11,11,11-hexadecafluoro-1,2-dodecanediol diglycidyl ether, The 12-trifluoromethyl 4,4,5,5,6,6,7, 7,8,8,9,9,10,10, and 11,11,12,12,13,13, 13-eicosafluoro-1,2tetradecanediol diglycidyl ether, 3-perfluoro-cyclopentyl 1,2-propanediol diglycidyl ether, 3-perfluoro cyclohexyl 1,2-propanediol diglycidyl ether, Perfluoro-cycloheptyl 1,2-propanediol diglycidyl ether, Perfluorocyclooctyl-1,2-propanediol diglycidyl ether; As fluorine-containing alkane terminal diol glycidyl ether, for example, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro 1,4-butanediol diglycidyl ether, Although the 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro 1, 6hexanediol diglycidyl ether, etc. can be mentioned, it is not limited to these. A small quantity may be used to such an extent that a refractive index seldom goes up an epoxy compound which does not contain fluoride other than these. Although there is no restriction in structure of a fluoride content epoxy compound used here, few directions of use of an epoxy compound or an alicyclic epoxy compound which has a benzene nucleus which raises a refractive index are good.

[0147]Another desirable low-refractive-index substance is a compound formed from a silicate oligomer. [0148]As a silicate oligomer used for a compound formed from a silicate oligomer, For example, a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, a tetra PUROPI oxysilane, Tetra alkoxysilane, such as tetra butoxysilane, a tetra-2,2,2-trifluoroethoxy silane, A tetra-2-fluoroethoxy silane, a tetra-2,2,3,3-tetrafluoro 1-PUROPI oxysilane, A tetra-1,1,1,3,3,3-hexafluoro 2-PUROPI oxysilane, A tetra-2,2,3,3,3-pentafluoro 1-PUROPI oxysilane, A tetra-1,3-difluoro-2-PUROPI oxysilane, the tetra-2,2,3,3,4, and 4, 4-heptafluoro 1-butoxysilane, Tetra-2,2,3,4,4,4-hexafluoro 1-butoxysilane, a tetracyclo hexyloxy silane, or a tetraphenoxy silane can be mentioned, and a silicate oligomer is obtained by hydrolyzing these.

[0149]Like the above, a solvent is blended with hydrolyzate produced by tetra alkoxysilane by adding a catalyst and water, and hydrolyzate hardened by a method of adding a curing catalyst and water subsequently is obtained. As this solvent, one being a sort or it being cheap using two sorts', and the characteristic of a coat obtained are excellent in methanol and ethanol, and it is desirable from hardness being good. Although isopropanol, n-butanol, isobutanol, octanol, etc. can be used, it is in a tendency for hardness of an obtained coat to become low. The amount of solvents is 100 to 250 mass part preferably 50 to 400 mass part to partial hydrolysate 100 mass part.

[0150]As a curing catalyst, although acid, alkali, an organic metal, a metal alkoxide, etc. can be mentioned, acid especially acetic acid, maleic acid, oxalic acid, fumaric acid, etc. are used preferably. One to 5 mass part of an addition is preferably good one to 10 mass part to partial hydrolysate 100 mass part. What is necessary is just the quantity more than quantity which a partial hydrolysate can hydrolyze 100% theoretically about a water addition, and it is good a 100 to 300% considerable amount, and to add a considerable amount 100 to 200% preferably. It becomes that the characteristic of a coat obtained by bridge construction by hydrolysis of tetra alkoxysilane and condensation fully progressing by this aging process excelled [that] in this invention. The aging should just neglect oligomer liquid, although [which carries out grade advance] above-mentioned bridge construction is enough to acquire desired membrane characteristics, time to neglect it is required time and is based also on a kind of specifically used catalyst, but. In chloride, at a room temperature, in maleic acid, it is especially preferably enough in 8 hours - about one week for several hours or more, and is usually around the 3rd for 1 hour or more. In some cases, it is better for time which requires aging to also have affected the surrounding temperature again, and to take means to heat to near 20 ** in very cold land. Since gelling will take place if it heats at not less than 100 **, although aging generally progresses early at an elevated temperature, heating up to at most 50-60 ** is appropriate. About these silicate oligomers. It does not

interfere, even if it is the denaturation thing which denaturalized with an organic compound (a monomer, oligomer, polymer) etc. which have functional groups other than the above, such as an epoxy group, an amino group, an isocyanate group, and a carboxyl group, for example, and it is also possible independent or to use together with the above-mentioned silicate oligomer.

[0151]Thus, although a silicate oligomer shown by following general formula (III) is obtained, SiO₂ content in a silicate oligomer is wanted to be 10 to 99% preferably 1 to 100%. At less than 1%, improvement in endurance is no longer found and such SiO₂ content does not demonstrate an effect of this invention.
[0152]

[Formula 17]

一般式(III)

[0153]R may express hydrogen or the alkyl group of the carbon numbers 1-4, the fluoride content cycloalkyl group of the carbon numbers 3-6, or a phenyl group, and each R may be the basis from which the same basis also differed. g is an integer of 1-20.

[0154]Although not restricted in particular about the method of making a silicon layer form from these silicate oligomers, For example, the solvent which does not check the optical performance of a resin film for a silicate oligomer, For example, alcohol (methanol, ethanol, isopropanol, etc.), Ethyl acetate, butyl acetate, cellosolve acetate, methyl glycol acetate, By methoxy butyl acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, methylene chloride, toluene, xylene, MINERAMU spirit, cresol, a xylenol, FUFURARU, etc. What is necessary is to dilute a silicate oligomer with these, to paint on a substrate and just to heat-treat to it with publicly known devices, such as a bar coating machine, a roll coater, a photogravure coating machine, a reverse coating machine, and a lip coating machine.

[0155]sol which another desirable low-refractive-index substance is a compound formed from SiO₂ sol and a reactive organosilicon compound, and contains SiO₂ sol and a reactive organosilicon compound -- a low refractive index layer is formed as a SiO₂ gel film using liquid. Silicon alkoxide is dissolved in an organic solvent suitable for spreading, and SiO₂ sol adds a constant rate of water, it hydrolyzes and is prepared. A desirable example of silicon alkoxide used for formation of SiO₂ sol is shown in following general formula (IV).

[0156]General formula (IV)

(R') From R ", an alkyl group with 1-10 carbon atoms is expressed, it may be the same respectively or Rin $_{\rm r}$ Si (OR") $_{\rm s}$ type ' may differ. r+s is 4 and r and s are integers, respectively. Specifically A tetramethoxy silane, a

tetraethoxysilane, a tetra isopropanal PIOKISHI silane, A tetra-n-PUROPI oxysilane, tetra-n-butoxysilane, tetra-sec-butoxysilane, Tetra-t-butoxysilane, a tetra pentaethoxy silane, tetrapenta isopropanal PIOKISHIRAN, A tetrapenta- n-PUROPI oxysilane, tetrapenta- n-butoxysilane, Tetrapenta- secbutoxysilane, tetrapenta- t-butoxysilane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl TORIPUROPI oxysilane, MECHIRUTORI butoxysilane, dimethyl JIMEKI methoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Dimethyl methoxysilane, a dimethylethoxy silane, a dimethyl PUROPI oxysilane, dimethyl butoxysilane, methyl dimethoxysilane, methyldiethoxysilane, hexyl trimethoxysilane, etc. are mentioned. [0157]It can be considered as SiO₂ sol by dissolving the above-mentioned alkyl silicon alkoxide or silicon alkoxide into a suitable solvent. As a solvent to be used, for example Methyl ethyl ketone, isopropyl alcohol, Aromatic hydrocarbon, such as alcohol, such as methanol, ethanol, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, ketone, ester species, halogenated hydrocarbon, toluene, and xylene, or these mixtures are mentioned. By SiO₂ conversion which produces it noting that they hydrolyze and condense alkyl silicon alkoxide or silicon alkoxide 100%, more than 0.1 mass % dissolves concentration into the above-mentioned solvent so that it may become 0.1 - 10 mass % preferably. sol formed as concentration of SiO2 sol is less than 0.1 mass % -- if the characteristic of a request of a film cannot fully demonstrate but exceeds 10 mass % on the other hand, formation of a transparent homogeneous membrane will become difficult. In this invention, if it is less than the above solid content, it is also possible to use together an organic matter and an inorganic substance binder.

[0158]Water more than a complement is added to this solution at hydrolysis, it is 22-28 ** in temperature preferably, and 15-35 ** of stirring is performed preferably for 2 to 5 hours for 0.5 to 10 hours. In the above-mentioned hydrolysis, it is preferred to use a catalyst and acid, such as chloride, nitric acid, sulfuric acid, or acetic acid, is preferred as these catalysts. These acid can be preferably added as about 0.005-10.0 mol/l. solution about 0.001 to 40.0 mol/l, and moisture in this solution can be made into moisture for hydrolysis. [0159]Although a compound produced in this invention by adding an organic reactivity silicon compound or its partial hydrolysate to the above-mentioned SiO₂ sol is used as a low-refractive-index substance, When only SiO₂ sol is applied, a film is dramatically weak and what cracks easily and fixes a SiO₂ coat is required. In this invention, by using a reactive organosilicon compound together, SiO₂ sol obtained by being combined by bridge construction and SiO₂ forming a strong film is a water-white fluid, and is a stable solution whose pot life is about one month. To a substrate, SiO₂ sol has good wettability and it is excellent in spreading nature. [0160]The with a molecular weight of 3000 or less which has two or more bases which carry out reaction bridge construction by aforementioned heat or ionizing radiation other than a reactive organosilicon compound (activity energy-line reactivity group), for example, a polymerization nature double bond group,

organic reactivity compound of a reactive organosilicon compound is preferred. Such a reactive organosilicon compound One end vinyl functionality polysilane, Both-ends vinyl functionality polysilane, an one end vinyl organic-functions polysiloxane, a both-ends vinyl organic-functions polysiloxane, vinyl functionality polysilane to which these compounds were made to react, or a vinyl functional polysiloxane can be mentioned.

[0161]In addition, vinyltrimetoxysilane, BINIRUTORI (beta-methoxy-ethoxy) Silang, JIBINIRO pheasant methoxysilane, beta -(3,4-epoxycyclohexyl)- Ethyl trialkoxysilane, Acryloyloxyethyl triethoxysilane, glycidyloxy ethyltriethoxysilane, A gamma-acryloyloxy n-propyltri-n-propylsilane, A gamma-methacryloyloxy n-propyltri-n-propylsilane, a JI (gamma-acryloyloxy n-propyl) di-n-propylsilane, an acryloyloxy dimethoxyethylsilane, etc. can be mentioned.

[0162]the above reactive organosilicon compounds -- SiO_2 -- sol (solid content) -- it is preferred that it can be used at a rate of about 0.1 to 50 mass part per 100 mass parts.

[0163]Various kinds of additive agents can be added in the above-mentioned sol solution. A hardening agent which promotes film production is used as an additive agent, and organic acid solutions, such as acetic acid of organic acid metal salt, such as sodium acetate and lithium acetate, and formic acid, are mentioned as these hardening agents. Concentration of this organic solvent solution is an about 0.01 to 0.1 mass % grade, and an addition to a sol solution has the preferred range of about about 0.1-1 mass part as the above-mentioned organic acid salt to 2SiO 100 mass part which exists in a sol solution.

[0164]Although a gel film obtained eventually is used as a low refractive index layer of an acid-resisting film, it may need to adjust the refractive index. For example, in order to lower a refractive index, to raise a fluorine system organic silicon compound and a refractive index and to raise an organic silicon compound and a refractive index further, a boron system organic compound can be added. Specifically A tetraethoxysilane, a tetramethoxy silane, a tetra PUROPI oxysilane, Tetra butoxysilane, alkyltrialkoxysilane, the col coat 40 (made by a col coat company), Organic silicon compounds, such as MS51 (made by Mitsubishi Chemical), and SNOWTEX (made by the Nissan chemicals company), ZAFURON FC-110, 220 and 250 (made by the Toagosei chemicals company), SEKURARU coat A-402B (made by Central Glass Co., Ltd.), Heptadecafluorodecyl trimethoxysilane, trideca fluorooctyl trimethoxysilane, Boric acid system compounds, such as fluorine system compounds, such as trifluoro octyl trimethoxysilane and trifluoropropyl trimetoxysilane, triethyl borate, trimethyl borate, boric acid TORIPUROPIRU, and tributyl borate, are mentioned. These additive agents may be added at the time of preparation of sol, and may be added after formation of sol. using these additive agents -- the time of hydrolysis of alkyl silicon alkoxide or silicon alkoxide -- or it reacting to a silanol group after that, and, A refractive index of a gel film which it reacts uniformly, and a still more uniform and transparent sol solution is obtained, and is formed can be changed in a certain amount

of range.

[0165]Next, the above-mentioned fluorine containing resin, a compound formed from a silicate oligomer, And SiO₂ sol. An activity energy-line reactive compound in which said high refractive index layer was mentioned by the way may be added by low refractive index layer (provided on said high refractive index layer) containing at least one low-refractive-index substance chosen from a compound formed from a reactive organosilicon compound. An epoxy system activity energy-line reactive compound is used preferably before long.

[0166]An epoxy system activity energy-line reactive compound is a compound which has two or more epoxy groups in intramolecular, and is a compound which can emit cationic polymerization as a start substance by the same activity energy-line exposure as the above.

[0167]As an epoxy system activity energy-line reactive compound, it is glycidyl ether (this compound is obtained by the reaction of epichlorohydrin and bisphenol A, and is obtained as a mixture in which degrees of polymerization differ) of (a) bisphenol A.;

- (b) Compound which makes epichlorohydrin, ethyleneoxide, and/or propylene oxide react to a compound which has two phenolic OH(s), such as bisphenol A, and has a glycidyl ether group at the end;
- (c) Glycidyl ether of 4,4'-methylenebis phenol;
- (d) Epoxy compound of phenol-formaldehyde resin of novolak resin or resole resin;
- (e) A compound which has alicyclic epoxide, for example, bis(3, 4-epoxycyclohexylmethyl)oxalate, A bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)horse mackerel peat, a bis(3,4-epoxy-6-cyclohexylmethyl)horse mackerel peat, Bis (3,4-epoxycyclohexylmethyl)PIMERETO, 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carboxylate, 3,4-epoxy-1-methylcyclohexylmethyl-3' and 4'-epoxy cyclohexane carboxylate, 3,4-epoxy-1-methylcyclohexylmethyl-3' and 4'-epoxy-1'-methylcyclohexane carboxylate, 3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl-3' and 4'-epoxy-6'-methyl-1'-cyclohexane carboxylate, 2-(3,4-epoxycyclohexyl 5' and 5'-spiro3"4"-epoxy) cyclohexane-metha- dioxane;
- (f) Diglycidyl ether of dibasic acid, for example, diglycidyl oxalate, a diglycidyl horse mackerel peat, diglycidyl tetrahydro phthalate, diglycidyl hexahydro phthalate, diglycidyl phthalate;
- (g) Diglycidyl ether of glycol, for example, ethylene glycol diglycidyl ether, Diethylene-glycol diglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, Copoly (ethylene glycol propylene glycol) diglycidyl ether, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether;
- (h) Glycidyl ester of polymer acid, for example, polypolyacrylate glycidyl ester, polyester diglycidyl ester;
- (i) Glycidyl ether of polyhydric alcohol, for example, glycerol triglycidyl ether, Trimethylolpropane triglycidyl

ether, pentaerythritol diglycidyl ether, pentaerythritol triglycidyl ether, pentaerythritol tetraglycidyl ether, Gurko ZUTORIGU lysyl-ether;

- (j) The thing same as diglycidyl ether of 2-fluoro alkyl 1,2-diol as an example of a compound given to a fluoride content epoxy compound of fluorine containing resin of said low-refractive-index substance;
- (k) The thing same as fluorine-containing alkane terminal diol glycidyl ether as an example of a compound given to a fluoride content epoxy compound of fluorine containing resin of the above-mentioned low-refractive-index substance can be mentioned. A molecular weight of the above-mentioned epoxy compound is 2000 or less as an average molecular weight, and is 1000 or less preferably.

[0168]A photopolymerization initiator or a photosensitizer to which cationic polymerization of the epoxy system activity energy-line reactive compound is carried out, a group of onium salt which is a compound which can emit a cationic polymerization start substance by activity energy-line exposure, and emits especially Lewis acid which has cationic polymerization start ability by exposure preferably -- it is double salt. About these, it is the same as that of said general formula (I).

[0169]These activity energy-line reactive compounds are similarly hardened by grant of the same ultraviolet rays as what said high refractive index layer was stated to by the way, activity energy lines, such as an electron beam, plasma treatment, or thermal energy.

[0170]An antireflection layer which starts this invention as mentioned above can be formed. What performed curl prevention processing as a resin film of this invention is used preferably. Although curl is a phenomenon which carries out a field of a resin film inside and tries to be round, By performing curl prevention processing (it is the processing which performs surface treatment of a grade and a kind which performs a certain surface treatment to one side of a resin film, or is different to both sides), processing which prevents that the field tends to be carried out inside and it is going to curl is expressed.

[0171]A mode which provides a curl prevention layer in an opposite hand a side which has an anti-glare layer or an antireflection layer of a substrate, or a mode which paints an easy-bonding layer, for example on one side of a transparent resin film, and paints curl prevention processing on a reverse side is mentioned. [0172]What paints transparent resin layers, such as what is depended on solvent spreading, a solvent and cellulose triacetate, cellulose diacetate (DAC), and cellulose acetate propionate (CAP), as the concrete method for performing curl prevention processing is mentioned. As for a method by a solvent, it is preferred to apply a constituent containing a solvent in which a cellulose ester film specifically used as a protective film for polarizing plates is dissolved, or a solvent to swell. As for coating liquid of a layer which has the function to prevent these curl, what follows and contains an organic solvent of a ketone system and an ester system is preferred. As an example of an organic solvent of a desirable ketone system, acetone, methyl ethyl ketone,

Methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, ethyl lactate, an acetylacetone, Diacetone alcohol, isophorone, ethyl-n-butyl ketone, diisopropyl keton, A diethyl ketone, di-n-propyl ketone, methylcyclohexanone, As an example of an organic solvent of desirable ester systems, such as PUCHIRU ketone, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, etc. are mentioned to methyl-n-butyl ketone, methyl-n-propyl ketone, methyl-n-hexyl ketone, and methyl-n-. However, a solvent in which it is made to dissolve as a solvent to be used, and/or a solvent in which it is not made to dissolve besides a mixture of a solvent to swell may be included, and these are performed using a constituent and coverage which were mixed at a proper rate according to a kind of a curl degree of a transparent resin film, or resin. In addition, even if it performs clear hard processing and antistatic finish, a curl preventing function is exhibited.

[0173]When performing curl prevention processing to a resin film of this invention, it is preferred to provide a layer which has the function to prevent curl to a side which has a conductive layer on a resin film.

[0174]as for a resin film of a viewpoint of acquiring an effect of a description preferably to this invention to this invention, it is preferred that the degree of curl in 23 ** and 55%RH is less than more than -10+10.

[0175]Measurement of the degree of curl is performed by the following methods. A resin film sample is cut after 48-hour neglect, and a resin film is cut to a width direction of 50 mm, and 2 mm of longitudinal directions

and the 55%RH environment for 24 hours, and the degree of curl of a resin film is measured using a curvature

under 80 ** and the 90%RH environment. The humidity of the film small pieces is controlled under 23 ** **2 **

scale.

[0176]The degree of curl is expressed with 1/R, and, as for R, a unit uses m with a curvature radius. About the degree of curl, what has few modification of a film may be preferred, and the direction of + or the direction of - may be sufficient as a deformation direction. When an absolute value of the degree of curl of a resin film was ten or less and a polarizing plate etc. are produced using a resin film, modification of curvature etc. can use it small also under high-humidity/temperature (for example, it is neglected by 80 ** and 90%RH for 48 hours). [0177]As for a resin film of this invention, in spite of painting of these curl prevention layer and other layers, it is preferred that a haze value is not less than 3%, and transmissivity at 550 nm is not less than 90%. [0178]As for the outermost superficial layer of a resin film, it is preferred pasting to light polarizer and to have suitable hydrophilic nature, in order to use an acid-resisting stratification plane for a protective layer film plane, sticking it, and, as for especially an angle of contact of water in 23 ** of the outermost superficial layer, and 60%RH, it is preferred that it is 50 degrees or less.

[0179]An anti-glare layer can also be provided in a resin film of this invention. In order to carry out anti-dazzle functional expression of the anti-glare layer by scattering light over the surface by giving structure of having unevenness in an inside of the anti-glare layer surface or an anti-glare layer, it has taken composition which

contained quality of particulates in a layer.

[0180]As [show / composition desirable as these layers / below] This is 0.5-5.0 micrometers of thickness, and it is a layer containing one or more sorts of particles with a mean particle diameter of 0.25-10 micrometers, Mean particle diameter is a layer which contains twice [1.1 to] as many oxidized silicon particles of the thickness concerned as this, and an oxidized silicon particle with a mean particle diameter of 0.005-0.1 micrometer in a binder like diacetyl cellulose, and an anti-dazzle function can be exhibited by this. [0181]An inorganic particle and organic particles are mentioned as this "particle." As an inorganic particle which can be used for this invention, oxidized silicon, titanium oxide, an aluminum oxide, a zinc oxide, tin oxide, calcium carbonate, barium sulfate, talc, kaolin, calcium sulfate, etc. are mentioned.

[0182]As organic particles, poly (meta) acrylate system resin, silicone series resin, Polystyrene system resin, polycarbonate system resin, acrylic styrene resin, benzoguanamine system resin, melamine system resin and also polyolefin system resin, polyester system resin, polyamide system resin, polyimide system resin, polyfluoroethylene system resin, etc. can be used.

[0183]In order to attain anti-dazzle property, oxidized silicon, such as silica, is used especially preferably. Oxidized silicon particles used preferably here have a greatly preferred effect that superfines hydrous silicic acid made by wet process also in synthetic amorphous silica lowers a degree of brilliancy. Wet process is a method to which sodium silicate, mineral acid, and salts are made to react in solution, and there are SAIRISHIA made from Fuji SHIRISHIA Chemicals, Nipsil E made from Japanese Silica, etc., for example. [0184]As for an anti-glare layer, it is preferred to use actinic-rays hardening resin as a binder again, and it makes said oxidized silicon particle and an oxidized silicon particle content actinic-rays hardenability resin layer form by after-spreading actinic-rays exposure. It is more preferred to consider it as an anti-glare layer using actinic-rays hardening resin as a binder in a point that a mechanical strength on the surface of a polarizing plate can be increased.

[0185]The actinic-rays hardening resin refers to resin hardened through crosslinking reaction etc. by actinic-rays exposure like ultraviolet rays or an electron beam here.

[0186]Although ultraviolet curing nature resin, electron beam hardening resin, etc. are mentioned as a typical example as actinic-rays hardening resin, it may be resin hardened by the actinic-rays exposure of those other than ultraviolet rays or an electron beam. As an example of ultraviolet curing nature resin, ultraviolet curing nature polyester-acrylates system resin, Ultraviolet curing nature acrylic urethane system resin, ultraviolet curing nature acrylic-acid-ester system resin, ultraviolet curing nature methacrylic-acid-ester system resin, ultraviolet curing nature polyester-acrylates system resin, ultraviolet curing nature polyol acrylate system resin, etc. are mentioned.

[0187]As ultraviolet curing nature polyol acrylate system resin which can be used for this invention, trimethylolpropane triacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate -- and, [pentaerythritol doria] It is photopolymerization monomer oligomer, such as pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, and alkyl modification dipentaerythritol pentaerythritol. Cure shrinkage with large hardness with large hardenability is small by viaduct nature, and these polyol acrylate system resin is low toxicity in low-smelling, and safety of the feature is [resin] also comparatively high.

[0188]It may be contained and used for the above-mentioned ultraviolet curing nature polyol acrylate system resin in the range which does not spoil the effect, other ultraviolet curing nature resin, for example, ultraviolet curing nature epoxy system resin. Curling may become strong by cure shrinkage and a cured film, as for, acrylate system resin carried out thick film spreading may cause handling work top trouble. Compared with acrylate system resin, generally, cure shrinkage is small and curling of epoxy system resin of a cured film is also small. Ultraviolet curing nature epoxy system resin said here is a compound which contains two or more epoxy groups in intramolecular, and is an epoxy resin which carries out crosslinking reaction by containing a cationic initiator and irradiating with ultraviolet rays.

[0189]As an example of electron beam hardening resin, preferably, what has a functional group of an acrylate system -- for example, polyester resin of low molecular weight, polyether resin, an acrylic resin, an epoxy resin, urethane resin, an alkyd resin, spiro acetal resin, a polybutadiene resin, polythiol polyene resin, etc. are mentioned comparatively. Especially, it is preferred to use ultraviolet curing nature resin.

[0190]Hardening of actinic-rays hardening resin can be hardened by actinic-rays exposure like an electron beam or ultraviolet rays. In electron beam hardening, for example, a cockloft WARUTON type, a BANDE graph type, 50 emitted from various electron beam accelerators, such as a resonance transformation type, an insulation core transformer type, a linear model, the Dynamitron type, and a high frequency type, - 1000keV, An electron beam etc. which have the energy of 100 - 300keV preferably are used, and when it is ultraviolet curing, ultraviolet rays etc. which are emitted from beams of light, such as an ultrahigh pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a carbon arc, a xenon arc, and a metal halide lamp, can be used.

[0191]As for thickness, it is preferred that it is 0.5-5.0 micrometers. Among these [especially], a case of 2.0-4.0 micrometers is preferred.

[0192]Methods, such as plasma treatment and heat, are also preferred as a means to give activity energy, instead of an activity radiant ray used for hardening of these antireflection layers or an anti-glare layer, and each composition layer of a resin film which has an easy-bonding layer in an opposite hand of the substrate. A method of a description can use for Tokuganhei11-143206 which was mentioned above as plasma

treatment preferably.

[0193]As heat treatment which gives activity energy, it is also effective to heat-treat after spreading desiccation of an antireflection layer or an anti-glare layer. It is preferred above 70 ** to heat 30 seconds or more more preferably for 5 minutes 30 seconds or more for 10 minutes.

[0194]In this invention, a publicly known cross linking agent can also be conventionally used as one sort of a hardening agent.

[0195]A cross linking agent used for this invention is explained. As a cross linking agent, a metallic oxide, for example, an aluminum oxide, boric acid, cobalt oxide, etc. are preferred. A compound which has vinyl sulfone groups, such as meta xylene vinylsulfonic acid, A compound which has epoxy groups, such as bisphenol glycidyl ether, A compound which has an isocyanate group, a compound which has a blocked isocyanate group, A compound which has active halogen groups, such as 2-methoxy-4,6-dichloro triazine and 2-sodium oxy-4,6-dichloro triazine, A compound which has aldehyde groups, such as formaldehyde and a glyoxal, Mucochloric acid, a tetramethylen 1,4-screw (ethylene urea), A compound which has at least one sort of bases chosen from a compound which has a compound and an active ester generation group which have ethyleneimine groups, such as a hexamethylene 1,6-screw (ethylene urea), can be used, and two or more sorts of cross linking agents may be used together.

[0196]A metallic oxide, a compound which has a vinyl sulfone group, a compound which has an ethyleneimine group, a compound which has an epoxy group, and especially a compound that has an aldehyde group are [among these] preferred.

[0197]A compound which has a vinyl sulfone group in this invention is a compound which has a basis which can form a vinyl group or a vinyl group combined with a sulfonyl group, has at least two bases which can form a vinyl group or a vinyl group preferably combined with a sulfonyl group, and is a following general formula. What is expressed with [4] is preferred.

[0198]General formula[4]

(CH₂=CHSO₂) Among a nA type, A is an n-valent connecting group, for example, is an alkylene group, a substitution alkylene group, a phenylene group, and substituted phenylene groups, and may have an amide joining segment, an amino joining segment, an ether joining segment, or a thioether joining segment in between. As a substituent, a halogen atom, hydroxyl, a hydroxyalkyl group, an amino group, a sulfonic group, a sulfate group, etc. are mentioned. n is 1, 2, 3, or 4.

[0199]Although a typical example of a vinyl sulfone cross-linking agent is given to below, this invention is not limited to these.

[0200]

Ÿ

```
[Formula 18]
H-1
      CH2=CHSO2CH2SO2CH=CH2
H-2
      CH2=CHSO2CH2CH2SO2CH=CH2
H-3
                    CH2SO2CH=CH2
      CH2=CHSO2CH2C-CH2SO2CH=CH2
                    CH2SO2CH=CH2
H-4
                      CH2SO2CH=CH2
      CH<sub>2</sub>=CHSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> とタウリンの反応物
                      CH2SO2CH=CH2
      CH2=CHSO2CH2CHCH2SO2CH=CH2
                    ÓН
H-6
      CH2=CHSO2CH2CONHCH2CH2NHCOCH2SO2CH=CH2
H-7
      CH2=CHSO2CH2OCH2SO2CH=CH2
H-8
H-9
      NaOSO3CH2CH2SO2-
H - 10
      CH2=CHSO2
      CH2=CHSO2
```

[0201]

[Formula 19]

CH2=CHCON

- H-13 CH2=CHCONHCH2NHCOCH=CH2
- H 14CH2=CHCO2CH2OCOCH=CH2
- H 15CH2=CHSO3CH2CH-CH2
- H-16 CH2=CHCH2OCH2CH=CH2

[0202]Especially as a compound which has an ethyleneimine group, 700 or less thing is preferably used for a molecular weight by two organic functions and three organic functions. Although the example of the cross linking agent which has an ethyleneimine group is given to below, this invention is not limited to these. [0203]

[Formula 20]

[0204]

[Formula 21]

[0205]Especially as a compound which has an epoxy group, it has two or more epoxy groups, and 300 or less thing has a preferred molecular weight per functional group. Although the example of the cross linking agent which has an epoxy group is given to below, this invention is not limited to these.

[Formula 22]

[0206]

· E-8

[0207]

A-7

□ NCONH(CH₂)₆NHCON

[0208]0.1 to 10 mass [of polysaccharide preferably added although the amount of cross linking agent used concerning this invention changes with cellulose ester films applied] % -- it is one to 8 mass % preferably. [0209]By providing an anti-glare layer, it is desirable for transmissivity of visible light not to fall and it is preferred that a haze value is not less than 3%. As for transmissivity at that time, it is preferred that it is not less than 90% in transmissivity at 550 nm.

[0210]As for a surface layer of an anti-glare layer, it is preferred that critical surface tension is below 20x10

[0211]A vinylidene fluoride system copolymer with the easy handling as a fluorine-containing material which dissolves in an organic solvent, A fluoroolefin / hydrocarbon olefine copolymer, a fluorine-containing epoxy resin, Fluorine-containing epoxy acrylate, fluorine-containing silicone, fluorine-containing alkoxysilane, TEFRON AF1600 (the Du Pont make, n= 1.30), CYTOP (the Asahi Glass [Co., Ltd.] Co., Ltd. make, n= 1.34), 17FM (the Mitsubishi Rayon [Co., Ltd.] Co., Ltd. make, refractive index n= 1.35), LR201 (the Nissan Chemical Industries [, Ltd.], Ltd. make, n= 1.38), etc. can be mentioned. Even when these are independent, they can also be used combining more than one.

[0212]2-(perfluoro decyl) ethyl methacrylate, 2-(perphloro 7-methyloctyl) ethyl methacrylate, 3-(perphloro 7-methyloctyl)-2-hydroxypropyl methacrylate, Fluorine-containing methacrylate, such as 2-(perphloro 9-methyldecyl) ethyl methacrylate and 3-(perphloro 8-methyldecyl)2-hydroxypropyl methacrylate, 3-perphloro octyl-2-hydroxypropyl acrylate, 2-(perfluoro decyl) ethyl acrylate, Fluorine-containing acrylate, such as 2-(perfluoro 9-methyldecyl) ethyl acrylate, A radiation-curing [, such as epoxide, such as 3-perfluoro decyl 1,2-epoxypropane and 3-(perphloro 9-methyldecyl)-1,2-epoxy propane, and epoxy acrylate,] type fluorine-containing monomer, oligomer, a prepolymer, etc. can be mentioned. These can also be used by two or more kinds, independent or mixing.

[0213]Thus, the resin film of this invention can paint an antistatic layer, a clear hard court layer, an anti-glare layer, an antireflection layer, an easy-bonding layer, an orientation layer, a liquid crystal layer, and an undercoating layer if needed. Especially a cellulose ester film is excellent in the spreading nature of these various function layers, and an adhesive property.

[0214]Film surface processing of the resin film of this invention can also be carried out by corona discharge treatment or plasma discharge processing if needed.

[0215]Especially a resin film of this invention is useful as an object for polarizing plate protective films. When using as a polarizing plate protective film, a manufacturing method in particular of a polarizing plate is not limited, but can be produced by a general method. Alkali treatment of the obtained cellulose ester film is carried out, and there is a method of using and pasting a full saponification PVA solution together to both sides of light polarizer which carried out immersion extension into an iodine solution, and produced a polyvinyl alcohol film. Easily-adhesive processing which is indicated to JP,H6-94915,A and 6-118232 instead of alkali treatment may be performed.

[0216]As adhesives used for pasting a protective film treated surface and light polarizer together, polyvinyl alcohol system adhesives, such as polyvinyl alcohol and a polyvinyl butyral, vinyl system latex, such as butyl

acrylate, etc. are mentioned, for example.

[0217]A polarizing plate comprises a protective film which protects light polarizer and its both sides, further, a protection film is pasted together to one field of this polarizing plate, and pastes a separate film together to an opposite side, and is constituted. At the time of polarizing plate shipment, a protection film and a separate film are used in order to protect a polarizing plate in the time of product inspection, etc. In this case, a protection film is used for the opposite side side of a field which is pasted together in order to protect the surface of a polarizing plate, and pastes a polarizing plate together to a liquid crystal plate. A separate film is used in order to cover a glue line pasted together to a liquid crystal plate, and it is used for the field side which pastes a polarizing plate together to a liquid crystal plate.

[0218]Although a substrate which usually contains a liquid crystal in a liquid crystal display between two polarizing plates is arranged, display nature which was excellent even if it had arranged a polarizing plate protective film which applied a resin film of this invention to which part is obtained. Since a clear hard court layer, an anti-glare layer, an antireflection layer, etc. are especially provided in the display side polarizing plate protective film of the outermost surface of a liquid crystal display, it is profitably preferred to use this polarizing plate protective film for this portion.

[0219]A resin film concerning this invention may contain various additive agents, for example, a plasticizer, an antioxidant, colors (colorant etc.), etc. can be used for it.

[0220]As content in a resin film of an additive agent of the above-mentioned description, 10-1000 ppm is 50-500 ppm desirable still more preferably in a mass ratio.

[0221]It is preferred to add a plasticizer and an antioxidant which give heat-resistant moisture resistance to liquid crystal display displays, ultraviolet inhibitor, etc. As the addition method of an additive agent, it may add with said resin film and a solvent in the case of preparation of a solution of a resin film, and may add the inside of solution preparation, and after preparation. What was beforehand dissolved in an organic solvent may be added during a dope presentation.

pentaerythrityl tetrakis. [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] Triethylene glycol screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] is preferred. For example, a N,N'-screw [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl] Lynn system processing stabilizer, such as metal deactivator of hydrazine systems, such as hydrazine, and tris (2,4-di-t-buthylphenyl) phosphite, may be used together. 1 ppm - 1.0% of an addition of these compounds is desirable to a resin film at a mass ratio, and its 10-1000 ppm are still more preferred. In addition, thermostabilizers, such as a salt of alkaline-earth metals, such as inorganic particles, such as kaolin, talc, diatomite, quartz, calcium carbonate, barium sulfate, titanium oxide, and alumina, calcium, and magnesium, may be added. A spray for preventing static electricity, fire retardant, lubricant, oils, etc. may be added.

[0223]As the above-mentioned plasticizer, phthalate system ester, phosphoric acid system ester, alkyl phthalyl alkyl glycolate, citrate system ester, adipic acid system ester, trimellitic acid system ester, etc. are used preferably. For example, methylphthalyl methyl glycolate, ethylphthalyl ethyl glycolate, Propylphthalyl propyl glycolate, butyl phthalyl butyl glycolate, Octylphthalyl octyl glycolate, methylphthalyl ethyl glycolate, Ethylphthalyl methyl glycolate, ethylphthalyl propyl glycolate, Propylphthalyl ethyl glycolate, methylphthalyl propyl glycolate, Methylphthalyl butyl glycolate, ethylphthalyl butyl glycolate, Butylphthalyl methyl glycolate, butylphthalyl ethyl glycolate, Propylphthalyl butyl glycolate, butylphthalyl propyl glycolate, Methylphthalyl octyl glycolate, ethylphthalyl octyl glycolate, Octylphthalyl methyl glycolate, octylphthalyl ethyl glycolate, Methylphthalyl methyl glycolate, ethylphthalyl ethyl glycolate, Propylphthalyl propyl glycolate, butyl phthalyl butyl glycolate, octylphthalyl octyl glycolate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, phenyldiphenyl phosphate, dimethyl phthalate, Diethyl phosphate, dioctyl phthalate, diethylhexyl phthalate, acetyl triethyl citrate, acetyl tributyl citrate, butyl oleate, methyl ricinoleate acetyl, dibutyl sebacate, a triacetin, etc. are mentioned. Although it is preferred that it is 1 to 30% in a mass ratio as for content in a resin film of these plasticizers, 5 to 20% is more preferred. In order that an interaction of plasticizers may work more strongly than an interaction of a plasticizer and a resin film and solubility over a non-chlorine organic solvent of a resin film may decrease under atmospheric pressure in an additive agent in the case of a plasticizer which is the melting point higher than 350 **, A plasticizer which is the boiling point 350 ** or less is used preferably. [0224]As a plasticizer of 350 ** or less of boiling points, there are ethylphthalyl ethyl glycolate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, dioctyl adipate, etc.

[0225]If [above-mentioned] ultraviolet inhibitor is carried out, it excels in absorption power of ultraviolet rays with a wavelength of 370 nm or less, and what has the few visible absorption of light with a wavelength [a viewpoint of good liquid-crystal-display nature to] of not less than 400 nm is preferred. content resin-film 1m² hits -- ** with 0.2g - preferred 3 g -- they are 0.5g-2g still more preferably.

[0226]As an example of these ultraviolet ray absorbents preferably used for this invention, a oxy benzophenone series compound, a benzotriazol system compound, a salicylate system compound, a benzophenone series compound, a cyanoacrylate system compound, a nickel complex salt system compound, etc. are mentioned, for example.

[0227]As a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, it is a following general formula. A compound shown by [5] is used preferably.

[0228]

[Formula 24] 一般式 **〔5〕**

[0229]Among a formula, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , and R_5 may be the same, or may differ from each other, A hydrogen atom, a halogen atom, a nitro group, hydroxyl, an alkyl group, An alkenyl group, an aryl group, an alkoxy group, an acyloxy group, an aryloxy group, an alkylthio group, an arylthio group, and mono-***** express a dialkylamino group, the acylamino group, or a heterocycle group of 5 - 6 member, the ring closure of R_4 and the R_5 may be carried out, and they may form a ring of 5 - 6 member.

[0230]Although an example of an ultraviolet ray absorbent concerning this invention is given to below, this invention is not limited to these.

[0231]UV-1:2-. (2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol UV-2:2- (2'-hydroxy-3'.) 5'-di-tert-buthylphenyl benzotriazol UV-3:2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl) benzotriazol UV-4:2- (2'-hydroxy-3'.) 5'-di-tert-buthylphenyl-5-chlorobenzotriazole UV-5:2-(2'-hydroxy-3'-(3-", 4-", 5"6"-tetrahydro phthalimidomethyl)-5'-methylphenyl) benzotriazol UV-6: 2,2-methylene bis. (4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-6-(2H-benzotriazol 2-yl) phenol)

As a benzophenone series ultraviolet ray absorbent which is one of the ultraviolet ray absorbents concerning a UV-7:2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole and this invention, it is a following general formula. A compound expressed with [6] is used preferably.

[0232]

[Formula 25]

一般式 [6]

[0233]Y may express a hydrogen atom, a halogen atom or an alkyl group, an alkenyl group, an alkoxy group, and a phenyl group among a formula, and these alkyl groups, the alkenyl group, and the phenyl group may have a substituent. A expresses a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, a phenyl group, a cycloalkyl group, an alkyl carbonyl group, an alkyl sulfonyl group, or a -CO(NH) n-1-D basis, and D expresses the phenyl group which may have an alkyl group, an alkenyl group, or a substituent. m and n express 1 or 2. [0234]In the above, as an alkyl group, the straight chain to the carbon number 24 or the aliphatic group of branching is expressed, as an alkoxy group, it is an alkoxy group to the carbon number 18, and an allyl group, 2-butenyl group, etc. are expressed with the alkenyl group to the carbon number 16 as an alkenyl group. As substituent to an alkyl group, an alkenyl group, and a phenyl group, hydroxyls, such as a halogen atom, for example, a chlorine atom, a bromine atom, and a fluorine atom, a phenyl group (an alkyl group or a halogen atom may be replaced by this phenyl group), etc. are mentioned.

[0235]It is a general formula below. Although an example of a benzophenone series compound expressed with [2] is shown, this invention is not limited to these.

[0236]UV-8: 2,4-dihydroxybenzophenone UV-9:2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone UV-10:2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzophenone UV-11: Screw (2-methoxy-4-hydroxy-5-benzoyl phenylmethane)

An ultraviolet ray absorbent of the above-mentioned description preferably used by this invention,

Transparency is high, a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent and a benzophenone series ultraviolet ray absorbent excellent in an effect which prevents degradation of a polarizing plate and a liquid crystal element are preferred, and especially a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent with less unnecessary coloring is preferred.

[0237]About distribution in a film of an ultraviolet ray absorbent, As for content of an ultraviolet ray absorbent, since a process is polluted with moving to the surface with a plasticizer by drying process or a heat treatment process or it becomes a cause of appearance failure by reattachment etc., it is preferred that concentration by the side of a film surface is lower than concentration of an average of the whole film.

[0238]

[Example]Although working example explains the mode of this invention concretely below, this invention is not limited to these.

[0239]Working example 1 << production of the resin film sample 1>>

[Painting of the conductive layer (ANS-1) to a resin film top] coverage becomes 20 ml/m² about following coating fluid composition-1 on one field with a thickness [by Konica Corp.] of 80 micrometers of a cellulose triacetate film (the abbreviation TAC, a trade name: Konica TAC KC8UF) -- as -- spreading -- it dried for 5 minutes and 90 ** of conductive layers (ANS-1) were provided. The antistatic effect which the surface resistivity of the conductive layer (ANS-1) was 9x10⁹ omega/** under 23 ** and 55%RH conditions, and does not have adhesion and was excellent even if it contacted the ashes of the tobacco which was strongly ground against the glove made from cotton, and was promptly dried with it was accepted.

[0240]

(Coating fluid composition-1)

Conductive particle dispersed matter (compound (1), 5% methanol dispersion-liquid, and mean particle diameter of 0.2 micrometer) 10 mass-part cellulose-diacetate resin (trade name: acetate flakes) [L-AC and] Daicel Chemical Industries, Ltd. make 1.0 mass-part 2% acetone particulate dispersion silica (trade name: Aerosil 200V and product made from Japanese Aerosil) 0.1 mass part Methanol 20 mass part Acetone 40 mass part Ethyl acetate 25 mass part Isopropyl alcohol 5 mass part [Painting of antireflection layer AR-1 (medium refractive index layer) to a resin film top]

Next, following coating fluid composition-2 was painted on the opposite side of the conductive layer so that coverage might become 11 ml/cm², after drying for 5 minutes, it glared for 4 seconds from the distance of 10 cm under an 80W [/cm] high-pressure mercury-vapor lamp, and 90 ** of hardening layers were provided.

Next, on the field of said hardening layer, following coating fluid composition-3 (for antireflection layer AR-1 (medium refractive index layer) production) was extruded, and it applied by the coating machine, and after making it dry for 5 minutes, from the distance of 25 cm, it irradiates with a 3-kW high-pressure mercury-vapor lamp for 10 seconds, it was stiffened, and 80 ** of antireflection layers (AR-1: medium refractive index layer) were provided. The thickness of the antireflection layer was 78 nm and the refractive index was 1.70.

[0241]

(Coating fluid composition-2)

Dipentaerythritol hexaacrylate monomer . 60 mass parts Dipentaerythritol hexaacrylate dimer 20 mass part Ingredient 20 mass part more than a dipentaerythritol hexaacrylate trimer Diethoxybenzophenone (UV initiator) 2 mass part Silicone series surface-active agent . One mass part Methyl-ethyl-ketone 50 mass part Ethyl acetate 50 mass part Isopropyl alcohol 50 mass part (coating fluid composition-3 (for medium refractive index layer production))

Tetra (n) butoxytitanium 250 mass part . End reactivity dimethyl silicone oil (Nippon Unicar make L-9000) 0.48 mass part Aminopropyl trimethoxysilane (KBE903 by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 22 mass part Ultraviolet

:

٠٤,

curing nature resin (KR-500: made by Asahi Denka Kogyo K.K.). 21 mass parts Propylene-glycol-monomethyl-ether 4900 mass part Isopropyl alcohol 4840 mass part [Painting of antireflection layer AR-2 (high refractive index layer) to a resin film top]

Next, on the field of said antireflection layer (AR-1: medium refractive index layer), following coating fluid composition-4 (for high refractive index layers) was extruded, it applied by the coating machine, and 80 ** was dried for 5 minutes. Subsequently, from the distance of 25 cm, it irradiates with a 3-kW high-pressure mercury-vapor lamp for 10 seconds, it was stiffened, and antireflection layer AR-2 (high refractive index layer) was provided. The thickness of the high refractive index layer was 66 nm, and the refractive index was 1.85 (coating fluid composition-4 (for [for high refractive index layers] a presentation)).

Tetra (n) butoxytitanium 310 mass-part end reactivity dimethyl silicone oil (Nippon Unicar make L-9000) 0.4 mass part Aminopropyl trimethoxysilane (KBE903 by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 4.8 mass part . Ultraviolet curing nature resin (Asahi Denka Kogyo [K.K.] make: KR-500) 4.6 mass part Propylene-glycol-monomethylether 4900 mass part Isopropyl alcohol 8900 mass part [Painting of antireflection layer AR-3 (low refractive index layer) to a resin film top]

Next, on the field of above antireflection layer AR-2 (high refractive index layer), following coating fluid composition-5 (AR-3 for low refractive index layers) was extruded, it applied by the coating machine, and 80 ** was dried for 5 minutes. Subsequently, from the distance of 25 cm, it irradiates with a 3-kW high-pressure mercury-vapor lamp for 10 seconds, it was stiffened, and antireflection layer AR-3 (low refractive index layer) was provided. The thickness of the antireflection layer (low refractive index layer) was 95 nm, and the refractive index was 1.45.

[0242]

(Coating fluid composition-5 (for a low refractive index layer presentation))

Tetraethoxysilane hydrolyzate A 1020 mass part. End reactivity dimethyl silicone oil (Nippon Unicar make L-9000) 0.42 mass part Propylene-glycol-monomethyl-ether 2700 mass part Isopropyl alcohol 6300 mass part (preparing method of the tetraethoxysilane hydrolyzate A)

After having added 455 g of ethanol to 300 g of tetraethoxysilanes, mixing and adding the aqueous-citric-acid solution 295g of 1.0 mass % in this solution, the tetraethoxysilane hydrolyzate A was prepared by stirring at a room temperature for 1 hour.

[0243]performing it above -- a cellulose triacetate film (the abbreviation TAC.) Trade name: It has a conductive layer (ANS-1) on one field of Konica TAC KC8UF, The resin film sample 1 which painted the antireflection layer which consists of ultraviolet curing layer (CHC)-antireflection layer AR-1 (medium refractive index layer)-antireflection layer AR-3 (low refractive index layer)

layer) on another field was produced.

[0244]When the reflectance of the antireflection layer of the resin film sample 1 was measured, reflectance is 0.1% and the prominent acid-resisting effect was accepted.

[0245]<< Production of the resin film sample 2>> In production of the conductive layer of the resin film sample 1, The resin film sample 2 was similarly produced except having applied following coating liquid constituent-6 so that it might become coverage 22 ml/m², having painted the 1st layer, having made following coating fluid composition-7 into coverage 16 ml/m², and having painted the 2nd layer on the still more nearly same field. [0246]

(Coating fluid composition-6)

Conductive particle dispersed matter (5% methanol dispersion-liquid [of IP-24], and mean particle diameter of 0.2 micrometer) 10 mass-part cellulose-diacetate resin (trade name: acetate flakes) [L-AC and] Daicel Chemical Industries, Ltd. make 0.2 mass part Methanol 20 mass part Acetone 40 mass part Ethyl acetate 25 mass part Isopropyl alcohol 5 mass part (coating fluid composition-7)

Cellulose-diacetate resin (trade name: acetate flakes) [L-AC and] Daicel Chemical Industries, Ltd. make 1.0 mass-part 1% acetone particulate dispersion silica (trade name: Aerosil 200V, product made from Japanese Aerosil) 0.05 mass part Methyl-ethyl-ketone 40 mass part Ethyl acetate 30 mass part Methylpropylene glycol 30 mass part[Production of the resin film sample 3] In production of the conductive layer of the resin film sample 2, the resin film sample 3 was similarly produced except having applied following coating liquid constituent-8 so that it might become coverage 22 ml/m², and having painted the 1st layer.

[0247]

(Coating fluid composition-8)

Conductive particle dispersed matter (5% methanol dispersion-liquid [of a compound (2)], and mean particle diameter of 0.2 micrometer) 10 mass-part cellulose-diacetate resin (trade name: acetate flakes) [L-AC and] Daicel Chemical Industries, Ltd. make 0.3 mass part Methanol 20 mass part Acetone 40 mass part Ethyl acetate 25 mass part Isopropyl alcohol 5 mass part[Production of the resin film sample 4] The 1st layer of a conductive layer is set to following coating fluid composition-9 in production of the resin film sample 2, It adjusted so that it might become coverage 15 ml/m², and the resin film sample 4 was similarly produced except having applied so that it might become coverage 14 ml/m² about said coating fluid composition-7 in the 2nd layer on the still more nearly same field.

[0248]

(Coating fluid composition-9)

Conductive particle dispersed composition (preparing method is shown below) 7 mass part Nitrocellulose 1

mass-part acetone 58 mass part Methanol 30 mass part Ethyl lactate 5 mass part (conductive particle dispersed composition)

Conductive SnO₂, antimony complex-particulates (MITSUBISHI MATERIALS [CORP.] make: primary particle diameter of 0.015 nm) 200 mass part Nitrocellulose 5 mass part The acetone 150 mass-part abovementioned constituent was distributed for 2 hours using the sand mill dispersion machine, and the conductive particle dispersed composition was prepared.

[0249][Production of the resin film sample 5] In production of the resin film sample 2, the 1st layer of a conductive layer is applied so that it may become coverage 20 m/m² about following coating fluid composition-10, The resin film sample 5 was similarly produced except having applied the 2nd layer on the same field, so that it might become coverage 15 m/m² about said coating fluid composition-7.

[0250]

(Coating fluid composition-10)

Al Mina Sol AS-100 (made by Nissan Chemical Industries, Ltd.) 0.4 mass-part cellulose-diacetate resin (trade name: acetate flakes) [L-AC and] Daicel Chemical Industries, Ltd. make 0.2 mass part Acetone 50 mass part Methanol 40 mass part Dimethylformamide 10 mass part[Production of the resin film sample 6] In production of the resin film sample 2, the 1st layer of a conductive layer is applied so that it may become coverage 20 ml/m² about following coating fluid composition-11, The resin film sample 6 was similarly produced except having applied the 2nd layer of the conductive layer on the same field, so that it might become coverage 15 m/m² about said coating fluid composition-7.

[0251]

(Coating fluid composition-11)

lonene type polymer (IP-3) 0.4 mass part Acetone 37.5 mass part Methanol 60 mass part Diethylene-glycol 2.5 mass part[Production of the resin film sample 7] In production of the resin film sample 2, the 1st layer of a conductive layer is applied so that it may become coverage 20 ml/m² about following coating fluid composition-12, The resin film sample 7 was similarly produced except having applied coverage 25 m/m² to this order for following coating fluid composition-13 on the same field, having dried for 5 minutes and having provided the 2nd layer at 100 **, respectively.

[0252]

(Coating fluid composition-12)

compound (14) 0.5 mass-part acetone 40 mass part Ethyl acetate 50 mass part Isopropyl alcohol 10 mass part (coating fluid composition-13)

polyvinyl alcohol (PVA (Nippon Synthetic Chemical Industry [Co., Ltd.] make trade name: Gosenol NH-26))

0.1 mass-part saponin Conductive material (IP-11) 0.15 mass part (the Merck& Co., Inc. make.) Surface-active agent 0.03 mass part Cross linking agent (glyoxal) 0.025 mass part Pure water 55 mass part Methanol 40 mass part Isopropyl alcohol 5 mass part[Production of the resin film sample 8] The resin film sample 8 as well as the resin film sample 7 was produced except having used the cellulose triacetate film (the abbreviation TAC, a trade name: Konica TAC KC8UX) with a thickness [by Konica Corp.] of 80 micrometers for TAC. [0253][Production of the resin film sample 9] The 1st layer of the conductive layer was replaced with following coating fluid composition-14, and the resin film sample 9 as well as the resin film sample 7 was produced except having applied so that it might become the coverage 16 ml/m².

[0254]

(Coating fluid composition-14)

Gelatin 1 mass-part cellulose-diacetate resin (trade name: acetate flakes) [L-AC and] Daicel Chemical Industries, Ltd. make 0.7 mass part Cross linking agent (glyoxal) 0.01 mass part Glacial-acetic-acid 2 mass part Methanol 27 mass part Acetone 68 mass part Pure water 3 mass part[Production of the comparative resin film sample 10] The comparative resin film sample 10 as well as the resin film sample 1 was produced except not having provided a conductive layer.

[0255][Production of the comparative resin film sample 11] The comparative resin film sample 11 as well as the resin film sample 7 was produced except having removed the conductive material (IP-11).

[0256][Production of the comparative resin film sample 12] The comparative resin film sample 12 as well as the resin film sample 8 was produced except not having provided a conductive layer.

[0257][Production of the comparative resin film sample 13] The comparative resin film sample 13 as well as the resin film sample 5 was produced except having removed the conductive material (Al Mina Sol AS-100). [0258][Production of the resin film sample 14] The 1st layer of the conductive layer was replaced with following coating fluid composition-15, and the resin film sample 14 as well as the resin film sample 2 was produced except having applied so that it might become the coverage 23 ml/m².

[0259]

(Coating fluid composition-15)

a conductive particle dispersed matter (the 5% methanol dispersion liquid of IP-24.) Mean-particle-diameter 0.2micrometer 10 mass part Acrylic resin (diagram knurl BR-108: made by Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 0.5 mass part Methylpropylene glycol 65 mass part Methyl-ethyl-ketone 20 mass part Ethyl lactate 5 mass part [Production of the resin film sample 15] Except having replaced the TAC film of the resin film sample 2 with the CAP film (cellulose-acetate-propionate film) produced by the following method, the resin film 15 was produced similarly.

[0260]

(Production of a CAP film)

(Preparation of dope liquid)

CAP (raw material: linters, degree 2.00 of acetylation, and degree 0.80 of propionyl group substitution) 160 mass part 2 - (2'-hydroxy-3' and 5'-di-t-buthylphenyl)

benzotriazol 1.9 mass-part 2% acetone particulate dispersion silica (trade name: -- Aerosil 200V.) Product made from Japanese Aerosil 0.1 mass part The methylene chloride 770 mass-part ethanol 65 mass-part above-mentioned dope liquid is fed into a well-closed container, It dissolved, the cellulose ester dope was prepared, stirring, and filter pressure was absolutely performed by 1.0x10⁶Pa using the filter paper with a filtering accuracy of 0.005 mm at the time of filtration flow rate 300 l/m²-.

[0261](Flow casting and desiccation) Let a die pass and the above-mentioned dope liquid is cast on a stainless steel belt, The temperature of the stainless steel belt was controlled at 25 **, and from the web side, a 45 ** wind was aslant hit at a 10 m/second wind speed, and the solvent was evaporated and exfoliated until the stainless steel belt put a 40 ** wind in the portion which turned down vertically [m /// in a second / 10] in the first half and became amount of residual solvents 25 mass % in a web. It dried at 90 ** - 110 **, having introduced the web into a tenter dryer which is continuously dried and indicated to JP,S62-115035,A at 60 ** with the roll dryer arranged alternately, and carrying out width maintenance.

[0262]Finally it dried at 110 ** - 130 ** with the roll dryer again, and cooled and rolled round at 20 ** eventually, and the 80-micrometer-thick CAP film was obtained.

[0263][Production of the resin film sample 16] In production of the resin film sample 2, the 1st layer by the side of a conductive layer was replaced with following coating fluid composition-16, and the resin film sample 16 was similarly produced except having applied so that it might become the coverage 20 ml/m².

[0264]

(Coating fluid composition-16)

conductive particle dispersed matter (5% methanol dispersion-liquid [of IP-24], and mean particle diameter of 0.2 micrometer) 10 mass-part acrylic moisture powder resin (NIKAZORU Y-8307B.) Product (35 mass %) made from Japanese Carbide 0.8 mass part Pure water 40 mass part Methanol 20 mass part It carried out like [each / of the resin film samples 1-16 produced by carrying out like the acetone 30 mass-part above-mentioned description] the description to the following, and the polarizing plates 1-16 were produced respectively.

[0265]<< Production of the polarizing plate samples 1-16>> At the following process, light polarizer and the resin film samples 1-16 were pasted together respectively, and the polarizing plate was produced.

[0266](1) Turn a coating surface up and arrange the resin film sample of 18 cm x 5 cm size on a glass plate. [0267](2) Carry out immersion (both sides of light polarizer) of the light polarizer which consists of a polyvinyl alcohol dyeing film with which a resin film sample and one axis of same size were extended for 1 to 2 seconds into the polyvinyl alcohol adhesives tub of solid content 2 mass %.

[0268](3) Remove lightly the superfluous adhesives adhering to the above-mentioned light polarizer, carry on the above-mentioned resin film sample, and laminate and arrange the following resin film sample so that the coating surface and adhesives of the still more nearly same sample film as the above may touch.

[0269](4) Remove and paste superfluous adhesives and air bubbles together with a hand roller from the end of the laminated material of the light polarizer and the protective film which were laminated above. The pressure of the hand roller was set to about 0.2 to 0.3 MPa, and roller speed was considered as a part for about 2-m/.

[0270](5) Neglect a sample for 2 minutes in the oven of 80 **. Here about the resin film samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, and 16. After carrying out saponification treatment of the resin film sample and hydrophilic-nature-izing it with lye, it pastes together using PVA adhesives in the field of a conductive layer, and the field of light polarizer, Produce the polarizing plate samples 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, and 16, and about the resin film samples 7, 8, 9, and 11. Since a conductive layer had easy adhesiveness, saponification treatment pasted the field of a conductive layer, and the field of light polarizer together using PVA adhesives, and produced respectively the polarizing plate samples 7, 8, 9, and 11 without carrying out. [0271]The following evaluation was performed about each of the obtained polarizing plate samples 1-16. <<Surface specific resistance>> The humidity of each of the polarizing plate samples 1-16 was controlled on condition of 25 ** and 55%RH for 24 hours, and it measured using Kawaguchi electrical machinery incorporated company make teraohm meter model VE-30. The electrode used for measurement has arranged the interval for two electrodes (the portions in contact with a sample are 1 cm x 5 cm) in parallel at 1 cm, contacted the sample to this electrode, measured it, and made the value which increased measured value 5 times surface resistivity omega/cm². In this invention, surface specific resistance expresses the value on the surface of a conductive layer, and when two or more conductive layers exist, let the measured value of the conductive layer of the outermost surface be surface resistivity.

[0272]<<Curl degree evaluation>> The sample which judged the polarizing plate sample to the width direction of 35 mm and 1 mm of longitudinal directions was used. The sample was neglected for three days under 25 ** and 55%RH atmosphere, and measurement of the degree of curl was performed according to the A method of JIS-K 7619-1988.

[0273]<<Adhesion evaluation>> The cross cut test based on JIS K 5400 was done. Specifically length was

put in on the spreading side, 11 breaks were horizontally put in at intervals of 1 mm, and the 100 squares of 1 mm square were built. Besides the cellophane tape was stuck, and the number of peel-off and the squares which remained without separating was quickly set to m, and it expressed with the angle of 90 degrees as m/100.

[0274]The <<number of foreign matter failures of an antireflection layer>> The visual inspection of the coat was conducted and the number of per 1 m² showed respectively the protuberance form failure or hollow-like failure which is visible to 100 micrometers - less than 150 micrometers in diameter, and not less than 150 micrometers in diameter.

[0275]Are in charge of evaluation, The base level of a coat is received with foreign matter failure 100 micrometers in diameter. The thickness rate of change of a paint film surface is the failure whose diameter when the range of the protuberance form failure from which 0.5 micrometers or more of thickness of the coat changed, and/or a hollow-like portion is seen as an approximate circle form is 100 micrometers above 2micrometers (thickness change of coat)/100 micrometer (distance on a base level), This is visually taken as foreign matter failure with a size of 100 micrometers. Failure whose aforementioned diameter is 150 micrometers similarly is considered as foreign matter failure with a size of 150 micrometers. In actual foreign matter failure inspection, the sample of foreign matter failure with an aforementioned size of 100 micrometers and foreign matter failure with a size of 150 micrometers is prepared, The foreign matter failure which has a middle size of the sample of foreign matter failure with a size of 100 micrometers and the sample of foreign matter failure with a size of 150 micrometers was counted as a foreign matter 100-150 micrometers in diameter. Foreign matter failure of the size beyond this was similarly counted as a not less than 150-micrometer foreign matter to the sample of foreign matter failure with a size of 150 micrometers.

[0276]The situation of the protuberance form of foreign matter failure or the section of hollow-like failure is observable with a light interference-type surface roughness plan etc.

[0277]<<The bubble of a pasting side (interface of light polarizer and a resin film) and foreign matter failure evaluation>> The following rank evaluations were visually performed for the detailed bubble of the interface at the time of pasting with the light polarizer and the resin film sample at the time of polarizing plate sample production, and foreign matter failure.

[0278]O: -- a bubble and a foreign matter are completely nothing -- in each of the <<abnormality display test of electrification quantity measurement [after protection film exfoliation], garbage adhesion test, and liquid crystal>> polarizing plate samples 1-16 accepted remarkably, **:bubble, x:bubble accepted by a foreign matter ****(ing), and a foreign matter, Stick on one field the surface protection film (it is also called a protection film) which consists of polyethylene / ethylene / a vinyl acetate copolymer bilayer extrusion-molding film, and

in another field. The 20-micrometer-thick acrylic adhesive layer was attached, and coating protection was carried out with the separate film which consists of polyester film which processed the surface by the silicone series remover.

[0279]About the obtained sample, electrification quantity, the garbage adhesion test, and the abnormality display test of the liquid crystal were done as follows.

[0280](Electrification quantity measurement after protection film exfoliation) Quickly the protection film of each sample of the above-mentioned description Peel-off, The electrification quantity generated on the resin film surface of the polarizing plate was measured under the conditions of 25 ** and 55%RH using the electrification type potential measurement machine (trade name: KS-471 type, the Kasuga electrical-and-electric-equipment company make) on the occasion of exfoliation.

[0281](Abnormality display test of a liquid crystal) Each sample of the above-mentioned description was included in the liquid crystal panel, the print image was produced, it ranked second and the abnormality display (dotage of a picture and a character) of the liquid crystal after carrying out the strip of the protection film was observed visually. When the electrification quantity after pro KUTETO exfoliation of the above-mentioned description is large, there are many abnormality displays of a liquid crystal.

[0282](Garbage coating weight) Rank evaluation of the coating weight of the garbage of the acrylic adhesive layer surface of the polarizing plate after carrying out the strip of the separate film of each sample of the above-mentioned description guickly was carried out as follows.

[0283]The ashes of the dry tobacco were put into the glass petri dish, the above-mentioned acrylic adhesive layer surface was brought close to the ashes of tobacco to 1 cm in height for 10 seconds, and adhesion of garbage was observed.

[0284]

O ... ** as which garbage adhesion was not regarded at all ... x to which a little garbage adhesion was accepted ... The obtained result garbage adhesion was remarkably accepted to be is shown in Table 1 and Table 2.

[0285]

[Table 1]

※ 1	፠ 2	基材	導電性層 構成材料		静電気特性				偏光板の特性							
					表面比抵抗值(導電性層)				カール度	異物故障					備 考	
			1 雇目	2層目	未処理	処理後 (鹼化処理)	፠ 3	፠ 4	1/m	反射 ※ 5	防止層 ※6	፠ 7	密着性	₩8	VR 45	
1	1	TAC1	1P-24 DAC	-	1.2×10 ¹⁰	1 ×10 ¹⁰	0	50	8	3	2	0	0	なし	実施例	
2	2	TAC1	IP-24 DAC	DAC	2 ×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁰	0	80	- 2	2	1	0	0	なし	実施例	
3	3	TAC1	(2) DAC	DAC	1.7×10 ¹⁰	8×10 ⁹	0	60	- 2	2	0	0	0	なし	実施例	
4	4	TAC1	Sπ0z S b N C	DAC	5×10 ⁹	3×10 ⁹	0	20	- 4	1	0	0	0	なし	実施例	
5	5	TAC1	AS — 100 DAC	DAC	4×10 ¹⁰	8×10 ⁹	0	60	- 4	3	1	0	0	なし	実施例	
6	6.	TACI	IP-3	DAC	7 × 10 10	3×10 ¹⁰	0	60	- 2	2	1	0	0	なし	実施例	
※1:偏光板No. ※2:樹脂フィルムNo.																
※ 3	: ゴ	ミの付着	7		*	※4:プロテクトフィルム剥離後の帯電量(V)										
※5:100~150/m+带																

※5:100~150μm未満※6:150μm以上※7:貼合面ランク評価※8:液晶の異常表示

TAC1: JEDTAC KCBUF TAC2: JEDTAC KCBUX

NC:ニトロセルロース

[0286]

[Table 2]

			·耸加州 医·维克	42-4-4-10:1	静電気特性				偏光板の特性						·
※ 1	፠ 2	基材	導電性層構成材料							異物故障					備考
		æ10	1 暦目	2層目	未处理	処理後 (鹸化処理)		※ 5	カール度 1/m	反射的 ※ 6	5止 <i>隆</i> ※ 7	※ 8	密着性	※ 9	1/81 -45
7	7	TAC1	(14)	P V A IP-11	8×10 ⁹	未処理	0	20	4	0	0	0	0	なし	実施例
8	8	TAC2	(14)	P V A IP11	8×10 ⁹	未処理	0	40	В	0	0	0	0	なし	実施例
9	9	TAC1	ゼラチン DAC	P V A iP-11	6×10 ⁹	未処理	0	20	4	0	0	0	0	なし	実施例
10	10	TAC1		_	> 1014	> 10 14	×	2000	60	18	7	×	0	多い	比較例
11	11	TAC1	(14)	PVA	> 10 14	未処理	×	1200	8	10	6	×	0	多い	比較例
12	12	TAC1	••••	-	>1014	>1014	×	2200	55	20	8	×	0	多い	比較例
13	13	TAC1	DAC	DAC	>1014	>10 ¹⁴	×	1500	-4	17	5	×	0	多い	比較例
14	14	TACI	IPー24 アクリル樹脂	DAC	6×10 ⁹	4×10 ¹⁰	0	30	8	1	2	0	0	なし	実施例
15	15	CAP	IP-24 DAC	DAC	2 ×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁰	0	80	-6	1	1	0	0	なし	実施例
16	16	TACI	IP-24 アクリル樹脂	DAC	6×10 ⁸	5×10 ⁹	0	20	4	1	1	0	0	なし	実施例
※1:偏光板No. ※2:樹脂フィルムNo. ※3:表面比抵抗値(導電性層													生層)		
※4:ゴミの付着量 ※5:プロテクトフィルム剥離後の帯電量(V) ※6:100~150μm未満															

※7:150μm以上 ※8:貼合面ランク評価

※9:液晶の異常表示

TAC1: JETTACKC8UF TAC2: JETTACKC8UX NC: EFDTLUD-Z

[0287]Compared with comparison, from Table 1 and Table 2, the sample of this invention, Since there is little electrification quantity after there are few coating weight of garbage, degrees of curl, and foreign matter failures respectively and they carry out the strip of the protection film, there is no abnormality display (it means that a picture, a character, etc. fade) of a liquid crystal, and it is clear that the adhesion of a resin film and light polarizer is good.

[0288]

[Effect of the Invention]By this invention, since there were little coating weight of garbage, degree of curl, bubble, foreign matter failure, etc. and there was little electrification quantity after carrying out the strip of the protection film, the resin film with good adhesion with light polarizer and the polarizing plate using it were able to be provided that there is no abnormality display of a liquid crystal.

[Translation done.]